

Über die Flächenspezifität der
katalytischen Aktivität am Beispiel des
Eisenkatalysators für die
 NH_3 -Synthese

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von
Dieter Taube
aus Berlin

1968



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548620_0029

Über die Flächenspezifität der
katalytischen Aktivität am Beispiel des
Eisenkatalysators für die
 NH_3 -Synthese

INAUGURAL-DISSERTATION
zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von
Dieter Taube
aus Berlin

1. Gutachter: Professor Dr. R. Brill
2. Gutachter: Professor Dr. K. J. Vetter



Tag der mündlichen Prüfung: 4. Juli 1968

Tag der Promotion: 29. Juli 1968

Diese Untersuchungen wurden unter der Anleitung von Professor Dr. R. Brill im Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft, Berlin-Dahlem, durchgeführt.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Professor Dr. R. Brill für die Anregung und die großzügige Förderung der vorliegenden Arbeit.

Herrn Dr. H. Schäfer, Herrn Dr. G. Zimmermann, Herrn Dipl.-Chem. J. Hensel und Herrn Ing. grad. G. Walentowitz danke ich für alle Diskussionen und Hinweise, Herrn Dr. G. Lehmpfuhl für die Überlassung der Aufdampfanlage sowie Herrn Dipl.-Phys. P. Meischner und Herrn Dipl.-Phys. W. Engel für die Anfertigung der elektronenmikroskopischen Aufnahmen.

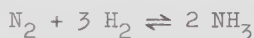
Inhaltsübersicht

	Seite
1. Einleitung und Themenstellung	7
2. Versuchsaufbau	11
2.1. Meßmethode	11
2.2. Kreislaufsystem	12
2.3. IR-Absorptionsapparatur	15
2.3.1. Optischer Aufbau	15
2.3.2. Elektrischer Aufbau	17
2.3.2.1. Strahlungsempfänger	17
2.3.2.2. Spannungsversorgung	20
2.3.2.3. Verstärkung	21
3. Herstellung und Charakterisierung der Katalysatoren	23
3.1. Elektrolytische Schichten	23
3.2. Aufgedampfte Schichten	26
3.2.1. Polykristalline Schichten	26
3.2.2. Einkristalline Schichten	28
3.3. Whisker	31
4. Versuchsdurchführung	33
4.1. Volumenbestimmung	33
4.2. Eichung	34
4.3. Herstellung des Synthesegases	35
4.4. Reduktion der Katalysatoren	36
5. Kinetik der Ammoniakbildung	38
5.1. Grundlagen	38
5.2. Geschwindigkeitsgleichung	39
5.3. Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten	41
5.4. Korrekturfaktor für ein Kreislaufsystem	43
6. Ergebnisse	45
6.1. Vergleichsmessungen an einem Pulverkatalysator	45
6.2. Elektrolytische Schichten	50
6.3. Aufgedampfte Schichten	53

	Seite
6.3.1. Polykristalline Schichten	53
6.3.2. Einkristalline Schichten	55
6.4. Whisker	56
7. Vergleichende Betrachtung	58
7.1. Einkristalline Oberflächen	58
7.2. Polykristalline Strukturen	60
7.2.1. Vergleich der katalytisch wirksamen Oberflächenplätze	60
7.2.2. Einfluß des Temperns	63
7.2.3. Temperatur- und E_A -Abhängigkeit von K_N	64
8. Flächenspezifität	66
9. Zusammenfassung	69
10. Literaturverzeichnis	70
Lebenslauf	73

1. Einleitung und Themenstellung

Seit Erscheinen der grundlegenden Arbeiten F. HABER's über die katalytische NH_3 -Synthese befaßten sich zahlreiche Untersuchungen mit der Kinetik und den Elementarmechanismen dieser Reaktionen. In vielen der Arbeiten wurde zwar eine Verbesserung der großtechnischen Anwendung angestrebt, jedoch eignet sich gerade die NH_3 -Bildung



aufgrund ihres einfachen und übersichtlichen Charakters besonders gut als Testreaktion beim Studium grundlegender Fragen der Wechselwirkung zwischen Festkörpern und Gasen.

Wie bei den meisten Untersuchungen über Vorgänge der heterogenen Katalyse - speziell der von Gasreaktionen an festen Katalysatoren - konzentriert sich das Interesse auf den Katalysator selbst, an dessen Oberfläche die chemische Reaktion zwischen den adsorbierten Reaktionsteilnehmern abläuft. Insbesondere tritt dabei die Frage auf, ob vorwiegend die stoffliche Natur des Katalysators für seine grundsätzliche Eignung bestimmend ist, oder ob auch der Oberflächenstruktur - wie z. B. der spezifischen Anordnung der Atome auf den einzelnen Kristallflächen - eine ähnliche Bedeutung zukommt.

Seit der Einführung der BET-Methode lassen sich exakte Angaben über den Zusammenhang zwischen der Oberflächengröße und der katalytischen Aktivität machen. Entgegen der Erwartung wurde immer wieder festgestellt, daß keine Proportionalität zwischen diesen Größen besteht. In manchen Fällen sinkt sogar die Aktivität, wenn durch irgendwelche Einflüsse die Oberfläche zunimmt. Das weist darauf hin, daß nicht die gesamte Katalysatoroberfläche an der Reaktion teilnimmt. Nach TAMARU¹⁾ ist in manchen Fällen dieser Anteil kleiner als 0,2 %. Auch die Ergebnisse bei Vergiftungsversuchen (z. B. BRILL²⁾, MAXTED³⁾) deuten in diese Richtung. Oft wurden die Katalysatoren durch Giftmengen inaktiv, die nur zur Bedeckung eines kleinen Bruchteiles der Oberfläche ausreichten.

Auf Ergebnissen dieser Art basieren die Hypothesen von SCHWAB⁴⁾, TAYLOR⁵⁾, VOLKENSTEIN⁶⁾ u. a., die alle eine Vor-

zugstellung gewisser Oberflächenelemente postulieren. So hält SCHWAB in seiner Adlineationstheorie Kristallkanten bzw. Korngrenzen, TAILOR dagegen "aktive Zentren", d. h. wenig abgesättigte Gitterbausteine in Form von Lücken-, kanten- oder Spitzenatomen für katalytisch besonders aktiv. Allerdings war es noch nicht möglich, diese aktiven Bereiche mit irgendwelchen realen Strukturen der Oberfläche eindeutig zu identifizieren. Andererseits zeigen Untersuchungen an Einkristallen, daß wahrscheinlich bestimmte kristallographische Flächen bevorzugt wirksam sind. (Dabei wurden überwiegend Kupfer- bzw. Silbereinkristalle verwendet, die sich besonders gut herstellen lassen^{7) 8) 9) 10)}). Durch die Verbesserung der Hochvakuumtechnik, die bei Drucken bis zu 10^{-11} Torr die Herstellung wirklich reiner Oberflächen ermöglicht, wurde auch in anderem Zusammenhang einwandfrei bestätigt, daß sich verschiedene Kristallflächen chemisch unterschiedlich verhalten.

Diese Überlegungen gelten natürlich auch für die Katalysatoren der NH_3 -Synthese. Es sind das im wesentlichen Metalle aus der Reihe der Übergangselemente, wie Fe und Ru, durch deren Anwesenheit sich die sehr hohe Aktivierungsenergie der NH_3 -Bildung - bedingt durch die Dissoziationsenergie des Stickstoffs von 230 kcal mol⁻¹ - so weit erniedrigt, daß die Reaktion schon ab etwa 200° C mit meßbarer Geschwindigkeit abläuft. Wegen ihrer Bedeutung für die Technik wurden bisher promotierte Eisenkatalysatoren besonders häufig untersucht. Aber auch reines Eisen katalysiert die Reaktion unter der Voraussetzung, daß das Synthesegas eine hohe Reinheit aufweist¹¹⁾. In allen Fällen jedoch, in denen dieses verwendet wurde, waren es polykristalline Katalysatoren, so daß sich die katalytische Wirksamkeit im wesentlichen nur in Relation zur Gesamtoberfläche setzen ließ^{12) 13)}.

Es sollte daher im Rahmen dieser Arbeit versucht werden, durch die Verwendung definierter Kristallflächen des kubisch raumzentrierten Eisens weitergehende Informationen zu erhalten. Am eindeutigsten wären solche Untersuchungen natürlich an Einkristallen, aus denen sich Scheiben mit beliebigen kristallographischen Flächen herstellen ließen. Die z. Zt. zur

Verfügung stehenden Kristalle haben jedoch nicht die erforderliche Reinheit und sind so klein, daß die sich ergebenden Oberflächen nicht ausreichen würden, nachweisbare Mengen NH_3 zu produzieren. Außerdem ist es fraglich, ob sich trotz schonender Bearbeitungsmethoden (chemisches Sägen, Funkenerosionsabtragung, elektrolytisches Polieren) ungestörte Oberflächen ergeben würden.

Es besteht aber die Möglichkeit, die katalytische Wirksamkeit orientierter Aufdampfschichten zu untersuchen. Da prinzipiell bei der Bedampfung geeigneter Träger unter bestimmten Bedingungen epitaktisch aufgewachsene - also einkristalline - Schichten entstehen, müßten Aufdampfschichten dieser Art auch in ausreichender Größe anzufertigen sein. (Als Träger werden i. allg. NaCl- oder LiF-Einkristalle verwendet, wobei die Güte der Schichten auf LiF-Unterlagen meistens höher ist.) In Form von Whiskern liegt das Eisen ebenfalls in einkristalliner Struktur vor. Zwar sind die einzelnen Kristalle klein, jedoch lassen sie sich in größerer Menge relativ einfach herstellen. Von einigem Nachteil ist allerdings, daß immer Whisker zweier Orientierungen gleichzeitig wachsen.

Auch Messungen an elektrolytisch hergestellten und regulär (unter Verwendung von Glasträgern) aufgedampften Eisenschichten können nützlich sein. Sie sind zwar polykristallin, aber durch die Variation der Herstellungsbedingungen und durch nachträgliche Behandlung (z. B. Tempern) läßt sich ihre Struktur in definierter Weise beeinflussen.

Werden wie vorgesehen Katalysatoren dieser Art verwendet, so ist jedoch zu berücksichtigen, daß die jeweils zur Verfügung stehende Gesamtoberfläche höchstens einige hundert Quadratzentimeter betragen und somit um etwa zwei Zehnerpotenzen kleiner als bei den üblicherweise benutzten Pulverkatalysatoren sein wird. Der Lösung der gestellten Aufgabe steht also das Problem gegenüber, die an diesen Oberflächen gebildeten geringen Mengen Ammoniak nachzuweisen. Da das auf chemischem Wege sehr schwierig ist, bestand ein wesentlicher Teil der vorliegenden Arbeit darin, eine Apparatur zu entwickeln, die den Nachweis sehr kleiner NH_3 -Konzentrationen in einem Stick-

stoff-Wasserstoff-Gemisch gestattet. Ein entsprechendes, auf der Infrarotabsorption beruhendes Nachweisverfahren wird im ersten Teil der Arbeit beschrieben.

2. Versuchsaufbau

2.1. Meßmethode

Um die erwarteten geringen Mengen Ammoniak nachweisen zu können, wurden die beiden prinzipiellen Möglichkeiten

- a) Anreicherung der NH_3 -Komponente im Gas bis auf einen gut meßbaren Wert,
- b) Anwendung eines empfindlichen Nachweisverfahrens kombiniert.

Punkt a) wurde durch die Verwendung eines Kreislaufsystems, in dem ein relativ kleines Volumen des Synthesegases kontinuierlich über den Katalysator geleitet wird, realisiert.

Zu b): Als Meßprinzip, das bei hoher Empfindlichkeit ausreichende Selektivität aufweist und auch technisch günstig realisierbar erschien, wurde die Methode der Infrarotabsorption gewählt. Es sollte dabei die starke Absorptionsbande des NH_3 bei etwa $3\text{ }\mu$ ausgenutzt werden.

Da die in Frage kommenden handelsüblichen Geräte nicht die erforderliche Empfindlichkeit besitzen, wurde eine den Anforderungen entsprechende Apparatur mit folgenden grundlegenden Merkmalen konstruiert:

1. Die Strahlung wird spektral zerlegt und zur Messung nur ein kleiner Wellenlängenbereich ausgenutzt (dispersives Verfahren). Dadurch läßt sich das gebildete NH_3 selektiv, bei weitgehender Unterdrückung aller Störkomponenten, nachweisen.
2. Als Strahlungsdetektoren werden Fotowiderstände verwendet. Als selektive Empfänger haben sie eine so überlegene Empfindlichkeit, daß im Verhältnis zu dieser auch der durch typische Halbleitereffekte erhöhte Rauschpegel immer noch gering ist¹⁴⁾.
3. Durch die Anwendung des Doppelstrahlprinzips werden Intensitätsschwankungen der Strahlungsquelle ausgeglichen.
4. Beiden Teilstrahlen wird je ein Empfänger zugeordnet. Somit kann auf den mechanisch anfälligen Chopper sowie eine

phasenempfindliche Gleichrichtung verzichtet werden.

5. Zur Unterdrückung störender Gleichlichtkomponenten wird die Strahlung moduliert, und zwar vor der Aufspaltung, um die beiden Empfänger wirklich phasengleich zu bestrahlen. Da Fotowiderstände ziemlich trägheitsfrei arbeiten, läßt sich die Frequenz so hoch wählen, daß keine Verstärkungsprobleme auftreten.

2.2. Kreislaufsystem

Die NH_3 -Synthese an den verschiedenen zu untersuchenden Katalysatoren wurde in der in Abb. 1 dargestellten Apparatur verfolgt. Sie stellt ein geschlossenes System dar, in dem das Synthesegas umgepumpt wird. Ihre wesentlichen Bestandteile sind der Reaktionsraum R, die Meßküvette K_M und die Umwälzpumpe P. In dieser Reihenfolge werden sie auch vom Gas durchströmt.

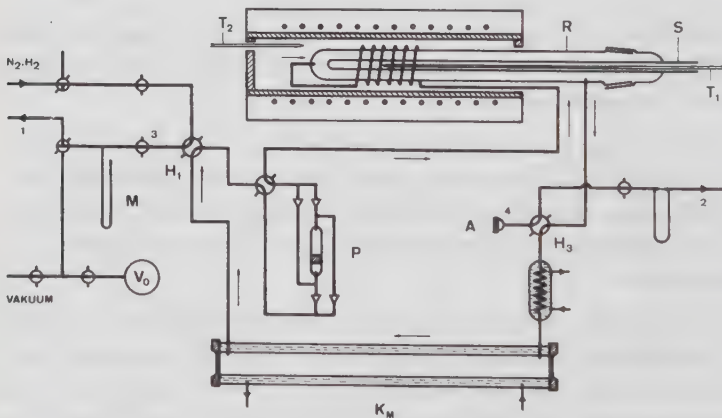


Abb. 1. Kreislaufapparatur. R Reaktionsrohr, P Pumpe, K_M Meßküvette, M Manometer

Die Katalysatoren werden mittels geeigneter Schieber in das Reaktionsrohr eingeführt. Zur Aufnahme des Thermoelementes T_1 sind diese Schieber hohl; ein Schliff an ihrem Ende

schließt das Rohr ab. Die Anordnung der verschiedenen Katalysatoren zeigen die in Abb. 2 dargestellten Schnitte durch das Reaktionsrohr.



Abb. 2. Anordnung der Katalysatoren im Reaktionsrohr. a elektrolytische Schichten, b Aufdampfschichten auf Glasträgern, c Aufdampfschichten auf LiF-Kristallen, d Whisker

Die Meßküvette ist 60 cm lang, hat einen Innendurchmesser von 2,5 cm und ist an ihren beiden Enden durch je ein Fenster aus IR-durchlässigem Material abgeschlossen. Diese Fenster sind in Gewinderinge eingeklebt und werden in Gegenstücke an der Küvette eingeschraubt. Zur Dichtung werden Ringe aus Siliconkautschuk benutzt. Um eine konstante Temperatur des Meßgases zu gewährleisten, wird der Außenmantel der Küvette von thermostatisiertem Wasser ($30 \pm 0,01^\circ \text{C}$) durchströmt. Die gleichartig gebaute Vergleichsküvette K_V ist mit trockener Luft von Atmosphärendruck gefüllt.

Zur Umwälzung des Synthesegases wurde eine doppelseitig arbeitende Kolbenpumpe in Ganzglasausführung entwickelt (Abb. 3). Die Bewegung des Kolbens erfolgt elektromagnetisch nach folgendem Resonanzprinzip: Die Spule S (9000 Wdg., $R = 150 \Omega$, $L = 3,4 \text{ H}$) stellt die Induktivität eines auf die Netzfrequenz abgestimmten Schwingkreises dar, dessen Kapazität $3 \mu\text{F}$ beträgt und der über einen Regeltransformator mit maximal 220 V Wechselspannung gespeist wird. Beim Einschalten des Stromes wird der Eisenkern des Kolbens K in die Spule gezogen. Dadurch verändert sich deren Induktivität, der Schwingkreis kommt außer Resonanz - d. h. der durch die Spule fließende Strom wird kleiner - und der Kolben fällt in seine Ausgangslage zurück. Bei richtiger Dimensionierung aller Teile wiederholt sich der Vorgang periodisch. Durch Änderung der

Speisespannung lassen sich Hubfrequenz und Hubhöhe - somit also die Leistung der Pumpe - in weiten Grenzen variieren. Bei der maximalen Leistung von 180 l h^{-1} beträgt der Hub $\approx 70 \text{ mm}$, die Pumpfrequenz $\approx 3 \text{ s}^{-1}$.

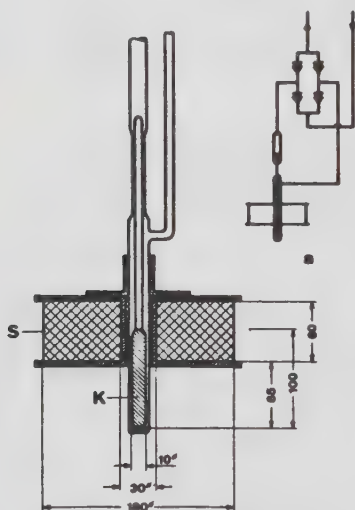


Abb. 3. Kolbenpumpe.
a Ventilanordnung

Zur Messung der Reaktionstemperatur wurde ein sorgfältig gealtertes Ni-NiCr-Thermoelement (T_1) verwendet. Es befand sich in einem Glasrohr unmittelbar unter dem Katalysator (s. a. Abb. 1). Die zweiten Lötstellen befanden sich entweder in einem Dewargefäß mit schmelzendem Eis oder im Kreislauf des schon erwähnten Thermostaten. Die Anzeige der Thermospannungen erfolgte durch ein Drehspulinstrument, dessen Temperatureichung nach der üblichen Kompensationsmethode unter Benutzung eines Normalspannungsgebers überprüft wurde. Der Fehler der Temperaturmessung - im wesentlichen durch die Ablesegenauigkeit bedingt - betrug $\pm 1^\circ \text{ C}$. Die so ermittelte Temperatur gilt exakt jedoch nur für die Mitte des Ofens. Durch den in Längsrichtung vorhandenen Temperaturgradienten ($0,2^\circ \text{ C cm}^{-1}$) ist sie in einigen Zentimetern Abstand schon um ein Grad niedriger. Die Katalysatoren durften deshalb nur einen Bereich von höchstens 10 cm Länge einnehmen.

Zur Regelung der Ofentemperatur diente ein zweites Ni-NiCr-Thermoelement T_2 , das an einer kälteren Stelle des Ofens - ziemlich an seinem Ende, nahe der Heizwicklung - angeordnet war. Da sich die äußeren Einflüsse hier wesentlich stärker bemerkbar machen, als in der Mitte des Ofens, wird bei der Regelung dieser Temperatur die Solltemperatur noch geringere Schwankungen aufweisen. Die Thermospannung des Regelelementes wurde durch ein Multiflexgalvanometer angezeigt. Erreichte die Lichtmarke einen der Solltemperatur äquivalenten Wert, schaltete eine dort angeordnete Fotozelle - über Kaltkathodenröhre und Schaltschutz - einen Teil der Ofenheizung ab. Diese Art der Regelung bewirkte eine Konstanz der Ofentemperatur, die mit $\pm 0,05^\circ \text{C}$ wesentlich besser war als die Genauigkeit der Temperaturmessung selber.

2.3. IR-Absorptionsapparatur

2.3.1. Optischer Aufbau

Das Band einer Wolframbandlampe^{+) L (Wi 17, Osram) mit Quarzfenster wird mit Hilfe eines Hohlspiegels auf den Eintrittsspalt des Monochromators Mo (Leiss) abgebildet (Abb. 4). Das den Austrittsspalt verlassende divergente Strahlenbündel wird durch den Hohlspiegel H ($f = 15 \text{ cm}$) parallelisiert, umgelenkt und an einem 90° -Winkelspiegel W geteilt. Der eine Parallelstrahl durchsetzt die Absorptionsküvette K_M , wird mit Hilfe eines weiteren Hohlspiegels wieder konvergent gemacht und}

+) Wegen der größeren IR-Ausbeute wurde anfänglich versucht, als Strahlungsquelle einen Nernst-Stift zu verwenden. Dessen Intensitätsänderungen machten sich jedoch in den beiden Teilstrahlen unterschiedlich bemerkbar. Da dieses Verhalten wahrscheinlich durch lokale Emissionsschwankungen bedingt ist, erbrachte auch eine Stabilisierung des Lichtstromes über einen dritten Fotowiderstand keine nennenswerte Verbesserung.

trifft dann auf den einen der beiden Fotowiderstände F. In gleicher Weise gelangt der zweite Strahl auf den anderen Fotowiderstand, nur daß er dabei die Vergleichsküvette durchstrahlt.

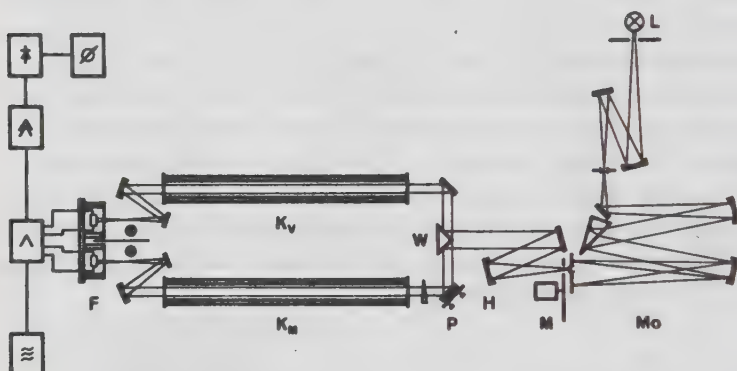


Abb. 4. Optischer Aufbau des IR-Gerätes

Die Ein- und Austrittsfenster der Küvetten bestehen aus dem im verwendeten Spektralbereich durchlässigen Infrasil (1 mm dick) der Firma Heraeus. Alle Spiegel sind mit einer absorptionsarmen Aluminiumschicht bedampft. Der Planspiegel P kann zur Feinjustierung mit Hilfe von fünf feingängigen Stellschrauben in allen Richtungen um minimale Beträge verkantet werden.

Die Strahlungsmodulation erfolgt durch eine direkt vor dem Austrittsspalt des Monochromators rotierende Lochscheibe (15 Löcher), die auf der Achse eines Hysteresis-Synchronmotors M mit Außenläufer (1500 U min^{-1}) sitzt. Die sich somit ergebende Impulsfolgefrequenz von 375 Hz liegt gerade noch unter der maximal möglichen. Wird sie größer als etwa 400 Hz, so nimmt die Empfindlichkeit der Fotowiderstände ab.

Die Eichung des Monochromators erfolgte mit Hilfe der Absorptionsmaxima von NH_3 und 1.2.4.-Trichlorbenzol¹⁵⁾. Im Bereich von 3μ verläuft die Dispersionskurve des verwendeten Prismenmaterials (Kristallquarz) schon sehr flach. Demzufolge enthält die austretende Strahlung bei den aus Intensitäts-

gründen notwendigen Spaltbreiten von etwa 1 mm auch Anteile mit Wellenlängen, die um $\pm 0,1 \mu$ vom eingestellten Wert abweichen. Das hat jedoch den Vorteil, daß die beiden stärksten Absorptionsmaxima des NH_3 bei $2,998 \mu$ und $3,106 \mu$ ¹⁵⁾ gleichzeitig ausgenutzt werden und sich somit die Empfindlichkeit etwa verdoppelt. Diese Werte haben noch genügend Abstand zu der nächstliegenden Absorptionsbande des Wassers bei $2,738 \mu$. Durch eine Vergrößerung des Spektralbereiches - d. h. die Ausnutzung weiterer Absorptionsmaxima - ließ sich die Empfindlichkeit jedoch nicht weiter erhöhen. Versuche, das durch die Verwendung eines Germanium-Kantenfilters ($\lambda_{\min} \approx 1,6 \mu$) oder gar weißen Lichtes zu erreichen, blieben erfolglos, da das Signal-Rausch-Verhältnis der Fotowiderstände in gleichem Maße ungünstiger wurde.

Das angewandte Doppelstrahlssystem garantiert normalerweise (z. B. in kommerziellen IR-Spektrographen) eine Kompensation von spannungsabhängigen Emissionsschwankungen der Strahlungsquelle. Bei den hier verlangten Empfindlichkeiten reichte das jedoch nicht aus, so daß zum Betrieb der Lampe eine besonders konstante Gleichspannung verwendet werden mußte. Diese Spannung ($\approx 9 \text{ V}$) wird einem Hochstromtransformator (Übersetzungsverhältnis 1 : 20), der primär - über einen Regeltransformator - durch ein stabilisiertes Netzgerät gespeist wird, entnommen. Die Gleichrichtung erfolgt durch vier Siliziumdioden in Graetz-Schaltung; zur Glättung der Gleichspannung dient ein Siebglied, bestehend aus Drossel und zwei Elektrolytkondensatoren von je $10000 \mu\text{F}$.

2.3.2. Elektrischer Aufbau

2.3.2.1. Strahlungsempfänger

Es wurden zwei Bleisulfid-Fotowiderstände des Typs 61 SV (Valvo) verwendet. Sie besitzen bei normaler Umgebungstemperatur eine sehr hohe Infrarotempfindlichkeit im Bereich von $0,3 - 3,5 \mu$. Die Empfindlichkeit bei etwa 3μ beträgt noch rund 50 % der maximalen bei $2,4 \mu$ ¹⁶⁾. Die Empfindlichkeit der

Fotowiderstände ist stark temperaturabhängig, und zwar ändert sie sich nach Angaben des Herstellers¹⁶⁾ schon bei einer Temperaturänderung von 1°C um mehrere Prozent. Es mußte daher für eine besonders gute Temperaturkonstanz gesorgt werden. Zu diesem Zweck befinden sich die Fotowiderstände F nach Abb. 4 in zylinderförmigen, doppelwandigen Glasgefäßen, durch deren Außenmantel das Wasser des schon erwähnten Thermostatkreislaufs strömt. Auf der Vorderseite sind die Gefäße mit Infrasilplatten abgeschlossen, auf der Rückseite mit Befestigungsstiften zur Aufnahme der Fassungen versehen. Aufgrund dieser Maßnahme betrugen die Temperaturschwankungen höchstens $\pm 0,01^{\circ}\text{C}$. Eine Kühlung der Fotowiderstände erwies sich entgegen der Erwartung als nicht vorteilhaft. Zwar wird dabei die Rauschspannung kleiner, jedoch sinkt die Empfindlichkeit - und damit die Nutzspannung - in noch stärkerem Maße.

Die Fotowiderstände sind in Reihe geschaltet, so daß jeder als Serienwiderstand des anderen wirkt (s. a. Abb. 5, links oben). Die Speisespannung von 200 V Gleichspannung wird einem noch zu beschreibenden Netzgerät entnommen.

Würde nur der eine von ihnen mit Wechsellicht bestrahlt, so könnte man über dem anderen - unbestrahlten - eine entsprechend modulierte Gleichspannung ($U_1 + U_{\text{max}}$) abgreifen. Erhalten beide Widerstände jedoch das gleiche Licht, so müßte theoretisch U_{max} gleich Null werden.

Bedingt durch die geringen Unterschiede in den Widerstandswerten ($R_1 = 0,91\text{ M}\Omega$, $R_2 = 0,89\text{ M}\Omega$) und der Bestrahlung der Empfänger, heben sich die Wirkungen der beiden Fotowiderstände nicht vollständig auf; es resultiert eine geringe Wechselspannungskomponente U_0 . Erfolgt nun - durch Strahlungsabsorption in einem Lichtweg - eine unsymmetrische Bestrahlung der Empfänger, ergibt sich ein Wechselspannungsanteil $U' > U_0$. Die Differenz $U' - U_0$ stellt die Signalspannung U_s dar. Der davon abgegriffene Anteil ist nach Verstärkung und Gleichrichtung (U_s) ein direktes Maß für die Stärke der Absorption, d. h. für die NH_3 -Konzentration.

Je mehr es nun gelingt, U_0 zu verkleinern, um so größer wird der Meßwert U_s und somit die Empfindlichkeit der Anordnung.

Folgende Maßnahmen sollen dazu beitragen (in der Reihenfolge ihrer Anwendung):

1. Der Abgriff der Meßspannung erfolgt über ein zwischen den beiden Fotowiderständen liegendes Potentiometer von 10 k Ω . Es dient dem Ausgleich der unterschiedlichen Widerstandswerte der Fotowiderstände.
2. Um neben der Amplitude auch die Kurvenform der Wechselspannung und ihre Phase beeinflussen zu können, ist das Potentiometer mit einem Differential-Drehkondensator von 2 • 200 pF überbrückt.
3. Die Fotowiderstände werden zusätzlich mit Gleichlicht bestrahlt. Seitlich vor jedem Empfänger ist eine kleine Glühlampe angeordnet, die mit stabilisiertem Gleichstrom gespeist wird (s. a. Abb. 4). Verändert man deren Helligkeit, so bewegen sich die Arbeitspunkte der dazugehörigen Fotowiderstände auf ihren nicht ganz linearen Widerstandskennlinien⁺). Da sie unterschiedliche Kennlinien aufweisen, läßt sich durch Variation der Lampenströme eine weitere Symmetrierung der Fotowiderstände erreichen. Diese Maßnahme dient besonders dem Feinabgleich, da sie nur noch kleinste Differenzen auszugleichen gestattet.

Die Signalspannung U_s wird über einen Kondensator von 5000 pF (zur Abtrennung der Gleichspannungskomponente) dem Gitter der extrem rauscharmen Triode 7683 zugeführt (Abb. 5). Diese in einer üblichen Anodenbasisschaltung (Gittervorspannungserzeugung durch Kathodenwiderstand) liegende Röhre dient im wesentlichen der Anpassung der Fotowiderstände an den niederohmigen Verstärkereingang und liegt - zusammen mit den Abgleichelementen - in unmittelbarer Nähe der Fotowiderstände. Das auch gleichzeitig etwas vorverstärkte Signal wird zwi-

⁺) Unter Widerstandskennlinie soll der funktionale Zusammenhang zwischen Beleuchtungsstärke und resultierendem Widerstand verstanden werden.

schen Kathode und Masse abgegriffen und auf den Eingang eines Selektivverstärkers (s. a. 2.3.2.3.) gegeben, der eventuell eingestreute Netzspannung nicht mitverstärkt. Das gilt nicht nur für die Grundwelle, sondern, da die Modulationsfrequenz kein ganzzahliges Vielfaches von 50 Hz ist, auch für alle Oberwellen.

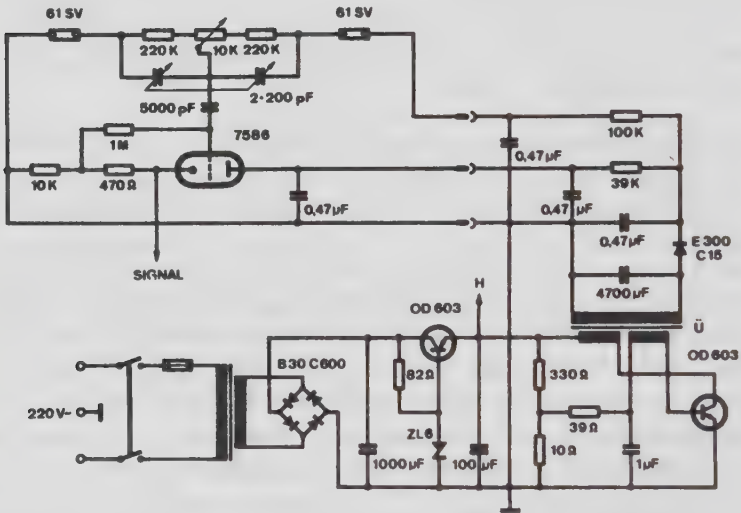


Abb. 5. Schaltung des Vorverstärkers und des Netzteils

2.3.2.2. Spannungsversorgung

Sowohl die Speisespannung der Fotowiderstände als auch Anoden- und Heizspannung für die Triode werden einem besonders hierfür konstruierten Netzteil entnommen (Abb. 5, unterer Teil): Die Netzspannung von 220 V wird auf 6,3 V heruntertransformiert, durch vier Dioden in Graetz-Schaltung gleichgerichtet und mit Hilfe der Kombination aus Transistor OD 603 und Zenerdiode ZL 6 stabilisiert. Die Elektrolytkondensatoren von 1000 μF und 100 μF dienen der Glättung der Gleichspannung. Diese Spannung wird zur Heizung der Röhre verwendet. Sie dient gleichzeitig zur Speisung des nachgeschalteten Transi-

stor-Spannungswandlers. Dieser ist so dimensioniert, daß die auf der Sekundärseite des Übertragers $\bar{U}$ zur Verfügung stehende Wechselspannung eine Frequenz von 12 kHz hat. Sie wird gleichgerichtet, geglättet und über zwei Siebglieder, die gleichzeitig als Spannungsteiler dienen, den Verbrauchern zugeführt. Da die Speisespannung durch Gleichrichtung einer Wechselspannung der 30fachen Signalfrequenz entsteht, wird der davon nach der Siebung noch vorhandene Anteil mit Sicherheit im Selektivverstärker unterdrückt.

2.3.2.3. Verstärkung

Zur Verstärkung der Signalspannung diente ein abstimmbarer Verstärker der General Radio Company. Er ist volltransistorisiert und wird von einem eingebauten NG-Sammler gespeist, wodurch er unempfindlich gegen äußere Einflüsse ist. Die Verstärkung ist kontinuierlich bis maximal 120 db regelbar. Die Bandbreite beträgt für alle Frequenzen 6 % des eingestellten Wertes, bei 375 Hz mithin rund 23 Hz.

Eine wahlweise einschaltbare Verstärkungskompression von 40 db (logarithmische Anzeige) ermöglicht die - für den Abgleich erforderliche - Messung der sehr unterschiedlichen Werte $U_{\max}$ und U_0 bei gleicher Einstellung des Verstärkungsgrades. Die Überprüfung mit einem Meßsender ergab, daß bei optimalem Abgleich das Verhältnis $U_{\max}/U_0$ etwa 10^5 (± 100 db) betrug. Theoretisch müßte sich sogar ein Wert gleicher Größenordnung wie das Signal-Rauschverhältnis $U_{\max}/U_r$ erreichen lassen, das für eine vergleichbare schwarze Strahlung von 1000° K größer als 10^6 ist²³⁾.

Um die Empfindlichkeit und Meßgenauigkeit zu erhöhen, wurde die Ausgangsspannung (1 V) des Verstärkers gleichgerichtet und mit einem Multiflexgalvanometer MG 4 gemessen. Parallel zum Galvanometereingang lagen Kondensatoren von 5000 bzw. 10000 μF zur Dämpfung kurzfristiger Schwankungen der Signalspannung.

Da bei der angewandten Meßmethode der Nullpunkt durch die

Größe von U_0 gegeben ist, machten sich alle Einflüsse, die eine zeitliche Veränderung im Abgleich bewirkten, durch eine Wanderung des Nullpunktes bemerkbar; es waren das vor allem die unkonstante Raumtemperatur und geringe, unvermeidbare Erschütterungen. Der dadurch bedingte Meßfehler blieb in vertäglichen Grenzen ($\sim 1\%$), wenn die Meßdauer fünf Stunden nicht wesentlich überschritt.

3. Herstellung und Charakterisierung der Katalysatoren

3.1. Elektrolytische Schichten

Als Träger für die Eisenschichten wurden Folien von 0,1 mm Stärke aus Elektrolytkupfer der Reinheit 4N (Koch Ltd) verwendet. Aus den Folien wurden 10 mm breite und 125 mm lange Streifen geschnitten und diese zu Spiralen von etwa 20 mm $\varnothing$ gewickelt. Die Kupferspiralen wurden nun wie folgt gereinigt:

1. Zur Entfernung der grössten Verunreinigungen sowie der Oxidschicht wurden sie einige Sekunden lang in 30%iger $\text{HNO}_3^{+)}$ geätzt.
2. Danach wurden sie 10 min lang elektrolytisch poliert - in der gleichen Anordnung wie bei der späteren Eisenbeschichtung -, jedoch hier als Anode geschaltet. Als Elektrolyt diente 50%ige Phosphorsäure¹⁷⁾ von 50° C; die Spannung betrug 2 V, die Stromdichte 0,2 A cm^{-2} . Dann wurden die Spiralen nacheinander in folgenden Bädern gespült: dest. H_2O , 10%ige Phosphorsäure, dest. H_2O , Methanol, bidest. H_2O .
3. Um auch möglichst Verunreinigungen im Inneren des Kupfers zu beseitigen, wurden die Spiralen 50 h lang in reinem H_2 bis dicht unter den Schmelzpunkt erhitzt. Bei dieser hohen Temperatur wird die Diffusion der Verunreinigungen an die Oberfläche stark beschleunigt, wo sie - soweit sie flüchtig sind - vom H_2 -Strom abtransportiert werden.

Im Anschluß an diese Vorbehandlungen konnte nun die Eisenschicht elektrolytisch aufgebracht werden. Als geeigneter Elektrolyt erwies sich ein von TREADWELL¹⁸⁾ angegebener: 200 cm^3 einer bei 20° C gesättigten Ammoniumoxalatlösung und eine Lösung von 1,0 g Eisen-II-sulfat ($\approx$ 0,2 g Fe) in 11,5 cm^3 H_2O wurden unmittelbar vor Gebrauch gemischt und auf 60° C erwärmt. (Der im Bad gelöste Sauerstoff wurde durch am Gefäßboden eingeleiteten Stickstoff verdrängt.)

+) Alle Substanzen p. a. (Merck)

Um eine möglichst gleichmäßige, gut haftende Schicht zu erhalten, wurde die Abscheidung in der Anordnung nach Abb. 6 durchgeführt. Hierin ist K die kathodisch geschaltete Kupferspirale⁺⁾ und P ein als Anode dienender, winkelig gebogener Platindraht (1 mm Ø), der mit $1 (1/2)^{++)}$ U min⁻¹ unter der Spirale rotierte.

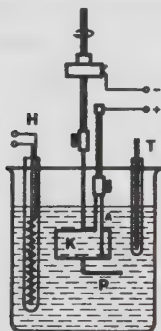


Abb. 6. Anordnung zur elektrolytischen Beschichtung der Kupferspiralen K. P Platindrahtanode, H Heizung, T Thermoelement

Die Abscheidungsspannung lag bei etwa 3 V. Da der Strom schon durch geringfügige Spannungsänderungen beeinflusst wird, ist die Angabe der Stromstärke definierter. Sie betrug 0,4 (0,2) A, entsprechend einer Stromdichte von $1,6 \cdot 10^{-2}$ ($8 \cdot 10^{-3}$) A cm⁻². Die beschichteten Spiralen wurden nun mehrfach in destilliertem H₂O, Methanol und abschließend in bidestilliertem H₂O gespült.

Aus dem Gewicht des nach 1 (2) h abgeschiedenen Eisens errechnet sich die Dicke der Schicht zu $\approx 0,01$ mm. Da sich etwa der gleiche Wert auch bei einer optischen Dickenmessung ergab, kann die Schicht als weitgehend porenfrei angenommen

+) Der Befestigungsansatz A wurde nach der Beschichtung abgetrennt.

++) Alle nicht eingeklammerten Werte beziehen sich auf eine mit ES 1 bezeichnete Serie, die in den Klammern auf eine ES 2 benannte.

werden. Bei 1000facher Vergrößerung ist in Abb. 7 die Oberfläche einer Eisenschicht wiedergegeben. Danach haben die Kristallite einen mittleren Durchmesser von etwa $1\ \mu$.

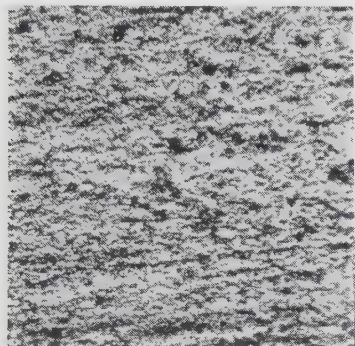


Abb. 7. Lichtmikroskopische Aufnahme einer elektrolytischen Eisenschicht. Vergr. 1000 : 1

Die Abb. 8 zeigt das Debye-Scherrer-Diagramm einer mit Eisen beschichteten Kupferfolie (zwischen ES 1 und ES 2 ergaben sich keine Unterschiede). Die Aufnahme erfolgte in Reflexion, wobei das feststehende Blech mit der Strahlrichtung einen Winkel von 30° bildete (Co-Strahlung, Fe-Filter).

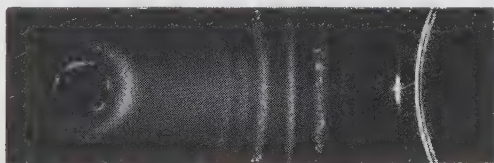


Abb. 8. Debye-Scherrer-Diagramm einer eisenbeschichteten Kupferfolie



Abb. 9. Debye-Scherrer-Diagramm einer unbeschichteten Kupferfolie

Während das Eisendiagramm keine Besonderheiten aufweist, lassen die Kupferlinien erkennen, daß infolge der vorangegangenen Temperbehandlung eine starke Konvergrößerung - verbunden mit einer Textur - eingetreten ist, wie ein Vergleich mit der Aufnahme des unbehandelten Kupfers (Abb. 9) zeigt.

3.2. Aufgedampfte Schichten

3.2.1. Polykristalline Schichten

Als Träger für die Aufdampfschichten dienten streifenförmige Glasplatten, die aus 1 mm dicken Deckgläsern zugeschnitten wurden. Sie wurden gemeinsam in der Anordnung nach Abb. 10 in zwei Arbeitsgängen beidseitig bedampft. Ihre Befestigung erfolgte auf der Unterseite der Kupferplatte K, die durch drei eingezogene Heizelemente H bis ca. 400°C aufgeheizt werden konnte. (Eine Glaszwischen-schicht G sollte den direkten Kontakt mit dem Kupfer verhindern.) Wesentliche Vorbedingung für die Güte der Aufdampfschichten ist eine extrem gute Reinigung der Glasträger. Sie wurden daher mehrere Tage mit Chromschwefelsäure behandelt.

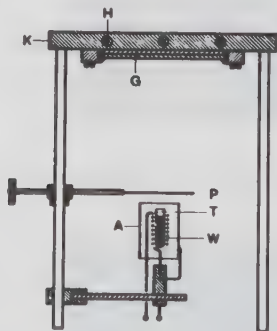


Abb. 10. Anordnung zur Bedampfung der Glasträger und LiF-Kristalle

Für die Bedampfung wurden zwei Eisensorten verwendet:

1. Feinkörniges, oxidiertes und wieder reduziertes Carbonyleisen. Die Verdampfung erfolgte aus einem kleinen röhrenförmigen Carborundtiegel T (Innendurchmesser 2 mm), der

durch eine ihn umgebende Heizwicklung W aus Wolframdraht (1 mm $\varnothing$) auf die erforderliche Verdampfungstemperatur von 1400 - 1500° C gebracht werden konnte. Eine Abschirmung A aus Tantalblech sollte die Strahlungsverluste herabsetzen.

2. Eisendraht vom Reinheitsgrad 5N (Johnson Ltd). Er wurde - achtfach verdrillt und zu Spiralen gewickelt - durch direkten Stromdurchgang (ca. 10 A) erhitzt.

Ebenso wie die Träger wurden auch die Verdampfersysteme vor jeder Benutzung 30 min lang ausgeheizt und währenddessen durch die magnetisch schwenkbare Platte P abgedeckt.

Die Bedampfung erfolgte im Vakuum von $1 - 2 \cdot 10^{-5}$ Torr bei Trägertemperaturen von 350° C (AS 2) und 200° C (AS 1) sowie bei Zimmertemperatur (AS 3). Die Verdampfungszeit betrug bei Verwendung des Tiegels rund 10 min, sonst etwa 30 min. Aufgrund der unterschiedlichen Aufdampfzeiten hatten die Schichten eine annähernd einheitliche Dicke von ungefähr 1000 Å.

Die von diesen Schichten hergestellten Röntgenaufnahmen - in der schon erwähnten Reflexionsanordnung - lassen infolge der geringen Schichtdicken auch nach extremen Belichtungszeiten nur schwach die stärkste Eisenlinie erkennen. Wurde jedoch die Schicht vom Glasträger abgekratzt und das Pulver auf einen Glasfaden aufgebracht, so ließen sich normale Debye-Scherrer-Aufnahmen anfertigen (Abb. 11). Die gleichmäßige Schwärzung der Ringe zeigt, daß die Schichten polykristallin waren; ihre starke Verbreiterung - besonders im Falle niedriger Trägertemperatur - weist auf sehr geringe Kristallitgrößen hin.

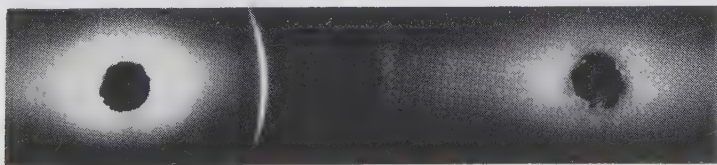


Abb. 11. Debye-Scherrer-Diagramm einer aufgedampften Eisenschicht (Aufdampftemperatur 200° C)

3.2.2. Einkristalline Schichten

Nach Untersuchungen von GILLET¹⁹⁾, MEISCHNER²⁰⁾ u. a. erhält man bei der Bedampfung von LiF-Einkristallen mit Eisen oberhalb bestimmter Trägertemperaturen epitaktisch aufgewachsene Schichten folgender Orientierungen:

$$1. (100)_{\text{Fe}} \parallel (100)_{\text{LiF}}, \text{ mit } [110]_{\text{Fe}} \parallel [100]_{\text{LiF}}$$

$$2. (111)_{\text{Fe}} \parallel (110)_{\text{LiF}}, \text{ mit } [110]_{\text{Fe}} \parallel [100]_{\text{LiF}}$$

Voraussetzung ist jedoch die Verwendung von Spaltflächen, da auf geschnittenen und optisch polierten Flächen keine Epitaxie auftritt²¹⁾. In der für katalytische Untersuchungen ausreichenden Größe lassen sich jedoch nur (100)-Spaltflächen herstellen; in [110]-Richtung ist die Spaltbarkeit von LiF so gering, daß sich meist nur kleine Bruchstücke ergeben. In diesem Falle das sehr viel besser spaltbare NaCl zu verwenden ist wenig sinnvoll, da man immer in nicht eindeutiger Weise ein Gemisch verschiedener Orientierungen erhält²²⁾.

Die für diese Versuche verwendeten LiF-Kristalle wurden von der Firma Korth bezogen. Sie hatten die Form quadratischer Scheiben (15,5 mm · 15,5 mm · 2,5 mm) und besaßen (100)-Oberflächen. Die Kristalle wurden in der schon beschriebenen Anordnung beidseitig mit 5N-Eisen bedampft, wobei die Trägertemperatur 375° C betrug. Bei der gleichen Temperatur wurden sie vorher eine Stunde lang ausgeheizt. Auch diese Schichten hatten eine Dicke von ungefähr $1 \cdot 10^3 \text{ \AA}$.

Löst man die Schicht in heißem Wasser von der LiF-Unterlage ab, so lassen sich von ihr elektronenmikroskopische Durchstrahlungsaufnahmen herstellen. Die Abb. 12a zeigt bei $1,6 \cdot 10^5$ facher Vergrößerung, daß die Schicht aus kleinen, zusammenhängenden Einzelkristalliten von etwa 250 Å Durchmesser besteht. Alle Kristallite haben die gleiche (100)-Orientierung, wie aus dem Beugungsbild (Abb. 12b) hervorgeht. (Da durch die lange Wassereinwirkung beim Ablösen ein Teil des Eisens oxidiert, treten neben den Eisenreflexen auch die weniger ausgeprägten und etwas auseinandergezogenen des Fe_2O_3 auf.)

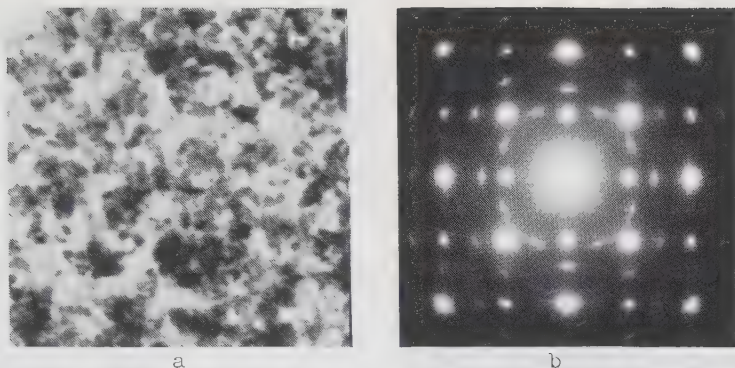


Abb. 12. Elektronenmikroskopische Durchstrahlungsaufnahme - Vergr. 160000 : 1 - (a) und Elektronenbeugungsaufnahme (b) einer einkristallinen Eisen-Aufdampfschicht

Auch durch die in Abb. 13 wiedergegebene Röntgenaufnahme wird die ausgezeichnete Einkristallinität bestätigt. (Die Aufnahme erfolgte in Reflexion, wobei der Kristall um $\pm 5^\circ$ gegenüber dem eingestellten Glanzwinkel des Eisen-(200)-Reflexes (bei Co-Strahlung) geschwenkt wurde.) Neben dem als einzigen auftretenden (200)-Reflex (rechte Seite) zeigt die Aufnahme einen Teil der - durch die Schwenkung ausgezogenen - Punkte des LiF-Lauegramms.

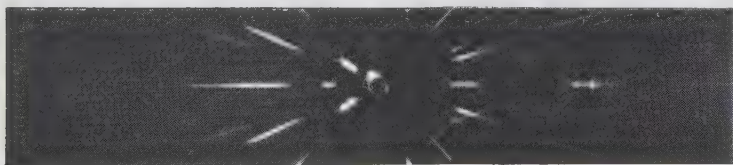


Abb. 13. Drehkristallaufnahme einer einkristallinen Eisenschicht auf LiF

Über die Güte der Oberflächen sagen diese Befunde jedoch noch nichts aus, wenn sich auch vermuten läßt, daß die Orientierung der obersten Atomlagen gleich der übrigen Schicht ist. Einen Hinweis darauf geben auch die von den Schichten im Emissionselektronen-Mikroskop hergestellten Aufnahmen. Bei

dieser Methode würden sich Bereiche unterschiedlicher Elektronenaustrittsarbeit - also verschiedener Orientierung - durch verschieden starke Schwärzung des Films bemerkbar machen. Im Rahmen des relativ geringen Auflösungsvermögens ist das aber nicht der Fall (Abb. 14). (Die vertikalen Streifen sind Spaltstufen auf der LiF-Unterlage.)

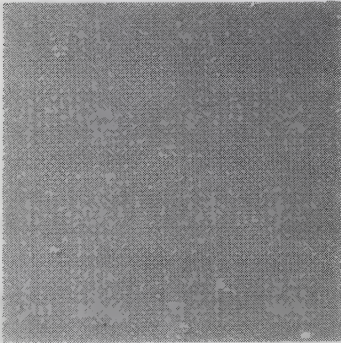
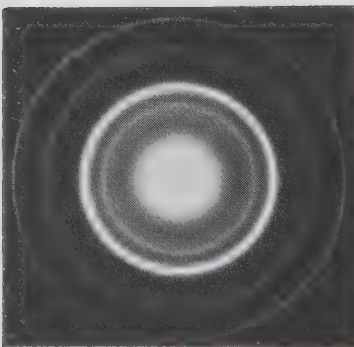
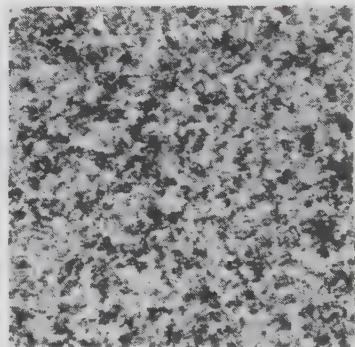


Abb. 14. Abbildung der Oberfläche einer einkristallinen Eisen-Aufdampfschicht im Emissionselektronenmikroskop. Vergr. 800 : 1

Für Vergleichsmessungen wurden auch LiF-Kristalle gleicher Art bei einer Trägertemperatur von 20°C bedampft. Wie das entsprechende Beugungsbild in Abb. 15b erkennen läßt, waren



a



b

Abb. 15. Elektronenmikroskopische Durchstrahlungsaufnahme - Vergr. 160000 : 1 - (a) und Elektronenbeugungsaufnahme (b) einer polykristallinen Eisen-Aufdampfschicht. (Aufdampftemperatur 20°C)

diese Schichten polykristallin. (Die schwachen Linien sind auch hier dem Fe_2O_3 zuzuordnen.) Außerdem haben die Kristallite mit ungefähr 100 Å Durchmesser eine geringere Größe als die bei hoher Temperatur gewachsenen (Abb. 15a).

3.3. Whisker

Die Herstellung der Whisker erfolgte durch Reduktion von FeCl_2 (p. a., Merck) bei hoher Temperatur in der Anordnung nach Abb. 16.

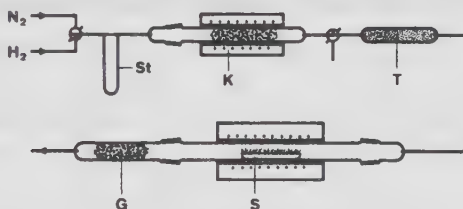


Abb. 16. Anordnung zur Herstellung der Eisen-Whisker. S Schiffchen mit Whiskern, St Strömungsmesser, K Kupferwolle, T Trockenmittel, G Glaswolle

Zuerst wurde dem Ausgangsmaterial, das sich in dem Carborundschiffchen S befand, bei 130°C eine halbe Stunde lang im Stickstoffstrom⁺) das Kristallwasser entzogen. Weiterhin in der Stickstoffatmosphäre verbleibend, wurde nun das FeCl_2 bei 700°C geschmolzen. Nach dem Abkühlen der Schmelze auf 500°C wurde Wasserstoff durchgeleitet und die Temperatur für eine Stunde auf 700°C erhöht. In dieser Phase erfolgte die Reduktion und somit das Wachstum der Whisker. Weiteres zehnstündiges Erhitzen bei 800°C diente der Formierung und Reinigung

⁺) Dem Stickstoff wurde durch Kupferwolle bei 500°C der Sauerstoff und durch Kieselgel das Wasser entzogen.

der fertigen Kristalle. Die so erhaltenen Whisker hatten eine Breite von 0,2 - 0,3 mm und eine Länge von 5 - 10 mm.

Röntgenographische Drehkristallaufnahmen zeigten, daß die Whisker eine gute einkristalline Struktur besaßen (Abb. 17). (Da der Whisker um $[100]$ gedreht wurde, kann in der Aufnahme der (211)-Reflex nicht auftreten.)

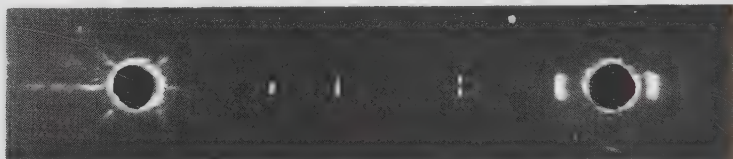


Abb. 17. Drehkristallaufnahme eines Eisenwhiskers

Bei etwa 2/3 von ihnen verlief die Achse parallel zu $[111]$, bei dem Rest in $[100]$ -Richtung. Im ersten Fall hatten sie also 6 (110)-, im zweiten 4 (100)-Oberflächen. Bei der Untersuchung mit langsamen Elektronen lieferten alle Flächen einwandfreie Beugungsbilder²³⁾. Die im Emissionsmikroskop hergestellte Aufnahme (Abb. 18) läßt ebenfalls auf eine homogene, ungestörte und saubere Oberfläche schließen.

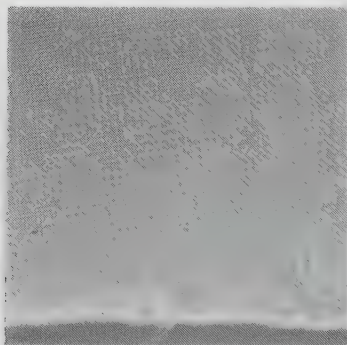


Abb. 18. Abbildung der Oberfläche an der Kante eines Eisenwhiskers im Elektronenemissionsmikroskop.
Vergr. 1000 : 1

4. Versuchsdurchführung

4.1. Volumenbestimmung

Für die Eichung der Apparatur mußte das Volumen der Meßküvette $V_M^{+)$ bekannt sein. Das Volumen ließ sich ermitteln, indem es mit trockener Luft bis zum Druck p_1 aufgefüllt und diese dann anschließend in ein evakuiertes Gefäß bekannten Volumens V_0 expandiert wurde, wobei sich in dem Gesamtvolumen $V_0 + V_M$ der Druck p_2 einstellte. Es gilt dann die Beziehung:

$$(1) \quad V_M p_1 = (V_0 + V_M) p_2$$

Unter Berücksichtigung, daß sich durch die beim Druckausgleich steigende Quecksilbersäule des Manometers das Volumen $V_0 + V_M$ verringert, und zwar um den Betrag $q (p_1 - p_2) / 20$ (q Querschnitt der Quecksilbersäule [cm^2], p [mm Hg]) ergibt sich also

$$(2) \quad V_M = \frac{V_0 - \frac{q}{20} (p_1 - p_2) p_2}{p_1 - p_2}$$

Da V_M nicht unmittelbar mit dem Vergleichsvolumen V_0 verbunden war, wurde durch eine erste Messung das Gesamtvolumen von Küvette und aller Verbindungsleitungen und durch eine weitere das Volumen der Leitungen allein bestimmt. Das eigentliche Küvettenvolumen V_M ist dann die Differenz dieser beiden Werte.

Als Vergleichsvolumen V_0 diente ein Kolben, dessen Volumen durch Wägung mit und ohne Wasserfüllung zu $2,33 \cdot 10^3 \text{ cm}^3$ ermittelt wurde. Für das Küvettenvolumen ergab sich nach der eben beschriebenen Methode: $V_M = 5,23 \cdot 10^2 \text{ cm}^3 \pm 1 \%$. Auf gleiche Art wurde auch das Volumen des gesamten Kreislaufsystems V_K bestimmt; es beträgt $1,01 \cdot 10^3 \text{ cm}^3 \pm 1 \%$.

+) einschließlich der Rohrstücke zwischen den Punkten 3 und 4 (s. Abb. 1)

4.2. Eichung

Vor jeder Messung wurde die Anordnung geeicht. Dazu wurde die Meßküvette mit Hilfe der Vierweghähne H_1 und H_3 (s. Abb. 1) vom Reaktionsraum abgetrennt und mit dem Ansatzstück A verbunden. Das Ansatzstück war mit 3 mm starkem Silicongummi abgeschlossen, durch den definierte Mengen reinen Ammoniaks von Atmosphärendruck in die Küvette injiziert werden konnten. Zur Injektion dienten gasdichte Spritzen der Firma Hamilton, von 0,1 bzw. 1,0 cm³ Gesamtinhalt.

Die jeweilige NH_3 -Eichkonzentration ergibt sich aus dem Verhältnis des injizierten Ammoniakvolumens zum Küvettenvolumen V_M , d. h.

$$(3) \quad c_E = \frac{V_{\text{NH}_3}}{V_M} .$$

Der Fehler der c_{NH_3} -Bestimmung betrug im Durchschnitt $\pm 5\%$. Die Eichkonzentration wurde jeweils so gewählt, daß sie etwa mit der unter Synthesebedingungen in maximal fünf Stunden zu erwartenden NH_3 -Konzentration übereinstimmte, jedoch höchstens 10 % des Gleichgewichtswertes betrug.

Um für eine Messung immer den vollen Meßbereich des Anzeigementers auszunutzen, wurde nun der Verstärkungsgrad so eingestellt, daß diesem Wert von c_E ein Ausschlag A von genau 100 Skt entsprach. Das ist aber nur dann sinnvoll, wenn die Anzeige am Instrument der NH_3 -Konzentration proportional ist. Wie Abb. 19 zeigt, ist das noch bis zu den größten der auftretenden Werte der Fall. Es gilt somit folgende Beziehung für die NH_3 -Konzentration im Kreislauf nach einer bestimmten Beobachtungszeit t

$$(4) \quad (c_{\text{NH}_3})_t = c_E \cdot \frac{A}{100} ,$$

bzw. für die Größe x ($\text{def } c_{\text{NH}_3} / c_{\text{NH}_3\text{Gl}}$):

$$(5) \quad x_t = \frac{c_E}{c_{\text{NH}_3\text{Gl}}} \frac{A}{100}$$

Bei einem noch tragbaren Verstärkungsgrad ließ sich Vollausschlag nur für Konzentrationen $c_E > 2 \cdot 10^{-2} \%$ erreichen. Daraus ergibt sich eine Nachweisempfindlichkeit von $\approx 2 \cdot 10^{-4} \%$ (≈ 2 ppm) NH_3 pro Skalenteil.

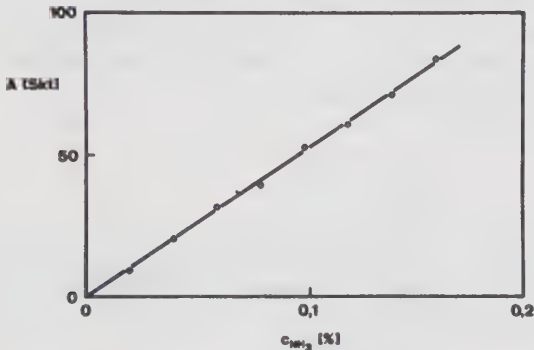


Abb. 19. Abhängigkeit des Meßwertes von der NH_3 -Konzentration

Nach der Eichung wurde die Küvette wieder so lange mit Synthesegas gespült, bis der Ausschlag auf Null zurückgegangen war. Dann wurde im System ein Druck von 1 atm $\approx$ 760 mm Hg eingestellt, mit Hilfe des Vierweghahnes H_1 der Kreislauf geschlossen und durch Umpumpen des Gases ($\approx 60 \text{ l h}^{-1}$) die Messung begonnen. Die sich zu dieser Zeit ($t = 0$) schon im Kreislauf befindende Menge NH_3 lag unterhalb der Nachweisgrenze. Erst nach etwa 5 min, d. h. nach rund fünfmaligem Umpumpen des gesamten Gasvolumens, hatte sich eine meßbare Menge NH_3 gebildet.

4.3. Herstellung des Synthesegases

Um auf einfache Weise ein $\text{N}_2\text{-H}_2$ -Gemisch exakt stöchiometri-

scher Zusammensetzung zu erhalten, wurde handelsübliches Ammoniak aus Druckflaschen katalytisch zersetzt. Zur Reinigung wurde das Ammoniak vor der Zersetzung in den mit einem Methanol-Trockeneis-Gemisch gekühlten Kolben DK (Abb. 20) kondensiert und zweimal umdestilliert, wobei Vor- und Nachlauf jeweils verworfen wurden. Die Zersetzung erfolgte bei 900°C an einem promotierten Eisenkatalysator mit 3 % Al_2O_3 -Gehalt. (Der Katalysator wurde vor Gebrauch in demselben Ofen O bei gleicher Temperatur im H_2 -Strom 14 Tage reduziert.) Der danach noch im Gas anwesende geringe Rest NH_3 ($\approx 1 \cdot 10^{-3} \%$) wurde - ebenso wie eventuell vorhandene Spuren H_2O - in zwei mit Silikagel gefüllten Kühlfallen K bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs ausgefroren.

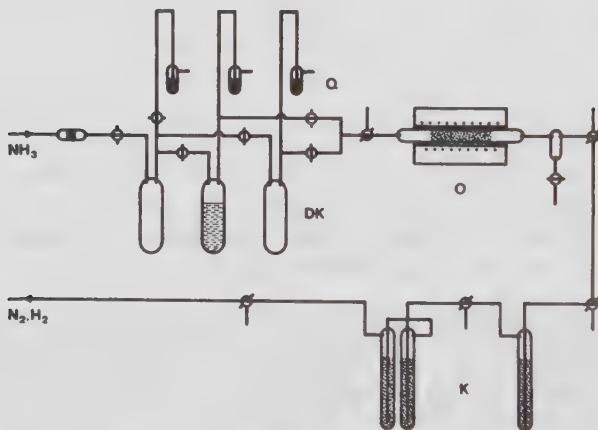


Abb. 20. Apparatur zur Herstellung des Synthesegases. DK Destillierkolben, Q Quecksilberverschlüsse, O Zersetzungsofen, K Kühlfallen

4.4. Reduktion der Katalysatoren

Die Reduktion der Eisenschichten erfolgte im Reaktionsrohr 48 Stunden lang bei 350°C in strömendem Synthesegas (8 lh^{-1}). In einem Fall wurden die elektrolytischen Schichten (ES 1) in der ersten Hälfte obiger Zeit im Wasserstoffstrom reduziert,

ebenfalls bei 350° C. Der hierzu verwendete Wasserstoff wurde in einem Deoxo-Gasreiniger (Heraeus) vom Sauerstoff befreit; das dabei entstehende Wasser wurde in zwei mit Kieselgel gefüllten Kühlfallen ausgefroren. Die Pulverkatalysatoren wurden zusätzlich noch 24 Stunden bei 400° C behandelt.

5. Kinetik der Ammoniakbildung

5.1. Grundlagen

Die Kinetik der NH_3 -Bildung ist schon von mehreren Autoren mathematisch formuliert worden. Für das Gebiet niedriger Temperaturen und kleiner Drucke hat sich die schon 1940 von TEMKIN und PYSHEV²⁴⁾ angegebene Geschwindigkeitsgleichung bewährt. Messungen von BRILL und TAUSTER²⁵⁾ an promotierten Eisenkatalysatoren ergaben jedoch, daß eine von OZAKI, TAYLOR und BOUDART²⁶⁾ abgeleitete Gleichung noch geeigneter erscheint, insbesondere für die Bestimmung von Aktivierungsenergien.⁺) Deshalb wurde auch in dieser Arbeit zur Auswertung der Messungen die Gleichung von OZAKI u. Mitarb. benutzt. Zu ihrer Herleitung gingen die Autoren - wie auch schon im wesentlichen TEMKIN - von folgenden Voraussetzungen aus:

1. Die Chemisorption des Stickstoffs ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt, da sie mit etwa der gleichen Geschwindigkeit abläuft wie die NH_3 -Bildung und wesentlich langsamer als die H_2 -Chemisorption^{30) 31) 32)}.
2. Der an der Katalysatoroberfläche adsorbierte Stickstoff liegt nicht nur als N_{ad} vor, sondern möglicherweise auch in der Form NH_{ad} .
3. Es besteht Gleichgewicht zwischen dem adsorbierten Stickstoff und der Gasphase.
4. Die Anwesenheit von H_2 und NH_3 ist ohne Einfluß auf die Adsorptionsgeschwindigkeit des Stickstoffs.
5. Die Aktivierungsenergie der N- und NH-Adsorption (bzw. -Desorption) ist unabhängig vom Bedeckungsgrad θ . Das bedeutet, daß die an der Katalysatoroberfläche vorhandenen Adsorptionsplätze als energetisch gleichwertig angenommen werden (homogene Oberfläche).

+) Die ausgezeichnete Gültigkeit dieser Gleichung ist inzwischen auch von anderen Autoren^{2) 27) 28) 29)} bestätigt worden.

5.2. Geschwindigkeitsgleichung

Unter den oben genannten Voraussetzungen erhielten OZAKI u. Mitarb. für die zeitliche Änderung des NH_3 -Partialdruckes folgende Beziehung:

$$(6) \quad \frac{dp_{\text{NH}_3}}{dt} = k p_{\text{N}_2} (1 - \theta)^2.$$

Für den Bedeckungsgrad θ gilt

$$(7) \quad \theta = \frac{K_N p_{\text{NH}_3} p_{\text{H}_2}^{-3/2}}{1 + K_N p_{\text{NH}_3} p_{\text{H}_2}^{-3/2}},$$

wobei K_N die Gleichgewichtskonstante für das Gleichgewicht



ist⁺). Setzt man (7) in (6) ein, so ergibt sich

$$(8) \quad \frac{dp_{\text{NH}_3}}{dt} = k p_{\text{N}_2} \left(1 - \frac{K_N p_{\text{NH}_3} p_{\text{H}_2}^{-3/2}}{1 + K_N p_{\text{NH}_3} p_{\text{H}_2}^{-3/2}} \right)^2.$$

Wird dieser Ausdruck durch den Gleichgewichtsdruck $p_{\text{NH}_3, \text{Gl}}$ dividiert und abkürzend

+) Wird der Stickstoff vorwiegend als NH-Radikal gebunden, so gilt K_N für das Gleichgewicht



Obwohl dann in (7) $p_{\text{H}_2}^{-3/2}$ durch $p_{\text{H}_2}^{-1}$ ersetzt werden muß, bleibt k unbeeinflusst, wenn p_{H_2} konstant ist.

$$(9) \quad \frac{p_{\text{NH}_3}}{p_{\text{NH}_3\text{Gl}}} = x,$$

$$(10) \quad \frac{K_N p_{\text{NH}_3\text{Gl}}}{p_{\text{H}_2}^{3/2}} = a,$$

$$(11) \quad \frac{p_{\text{N}_2}}{p_{\text{NH}_3\text{Gl}}} = p'$$

gesetzt, erhält man

$$(12) \quad \frac{dx}{dt} = k p' \left(1 - \frac{a x}{1 + a x} \right)^2$$

und somit schließlich

$$(13) \quad \frac{dx}{dt} = x = \frac{k p'}{(1 + a x)^2}.$$

Da bei allen Messungen die NH_3 -Konzentration maximal 0,3 % betrug und der Gesamtdruck den gleichbleibenden Wert von 1 atm hatte, können die Partialdrucke des N_2 und des H_2 - und damit p' sowie bei $T = \text{const.}$ auch a - als konstant betrachtet werden; einzige Variable ist somit die Größe x .

In diesem Ausdruck ist jedoch die Zersetzung des Ammoniaks nicht berücksichtigt. Die vollständige Gleichung würde man erhalten, wenn auf der rechten Seite von (13) der Faktor $1 - x^2$ hinzugefügt wird²⁾. Bei hinreichend großem Abstand vom Gleichgewicht - d. h. bei kleinem x - kann jedoch die Rückreaktion vernachlässigt werden, da dann in obigem Glied $x^2 \ll 1$

ist und z. B. für $x = 0,1$ der Fehler nur noch 1 % beträgt. Bei allen Messungen wurde deshalb darauf geachtet, 10 % der Gleichgewichtskonzentration nicht zu überschreiten.

In letzter Zeit gelangte ZIMMERMANN²⁹⁾ unter der weiter gehenden Annahme, daß sämtliche Stufen der NH_3 -Bildung in Form einfacher Einzelreaktionen zwischen adsorbierten Atomen ablaufen, d. h. alle Spezies der Art NH_i ($i = 0 - 3$) an der Oberfläche adsorbiert sein können, zu derselben Gleichung wie die eben abgeleitete. Bei dieser Methode ergibt sich unmittelbar, daß die Reaktionskonstante k - wie auch indirekt (6) zeigt - proportional dem Quadrat der aktiven - d. h. der für eine Reaktion in Frage kommenden - Oberflächenplätze ist.

5.3. Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten

Wird die Gleichung (13) nach x aufgelöst

$$(14) \quad x = \frac{(k p')^{1/2}}{a} \dot{x}^{-1/2} - \frac{1}{a}$$

und das Ergebnis als linearer Zusammenhang zwischen x und der Größe $\dot{x}^{-1/2}$ interpretiert, erhält man eine einfache Methode zur Bestimmung der Reaktionskonstanten. Aus der in einem abgeschlossenen System gemessenen zeitlichen Abhängigkeit von x - d. h. aus der Kurve $x = f(t)$ - läßt sich zu jedem beliebigen x auch das dazugehörige $\dot{x}$ als Steigung der Kurve in diesem Punkt ermitteln.

Die $\dot{x}$ wurden durch graphische Differentiation, d. h. als die negativen reziproken Steigungen der mit Hilfe eines Spiegels konstruierten Kurvennormalen, bestimmt. Es ist also

$$(15) \quad \dot{x}^{-1/2} = \left(\frac{\Delta x}{\Delta t} \right)^{-1/2},$$

bzw. wenn stets $(\Delta x)^{-1/2} = \text{const.} = c$ gewählt wird

$$(16) \quad \dot{x}^{-1/2} = c (\Delta t)^{1/2} .$$

Trägt man nun x über $\dot{x}^{-1/2}$ auf, so muß sich nach (14) eine Gerade ergeben, aus deren Steigung

$$(17) \quad m = \frac{\Delta'x}{c \Delta'(\Delta t)^{1/2}}$$

und deren Ordinatenabschnitt n sich sowohl k als auch a er-
rechnen lassen. Da aufgrund von (14)

$$(18) \quad m = \frac{(k p')^{1/2}}{a} ,$$

$$(19) \quad n = - \frac{1}{a} ,$$

ergibt sich

$$(20) \quad k = \frac{1}{p} \left(- \frac{m}{n} \right)^2 ,$$

woraus unter Verwendung von (17) folgt

$$(21) \quad k = \frac{1}{(p' n c)^2} \left(\frac{\Delta'x}{\Delta'(\Delta t)^{1/2}} \right)^2 .$$

Neben den nach dieser Gleichung berechneten k -Werten⁺⁾ wurden

+) Ein dabei noch zu berücksichtigender Korrekturfaktor wird im nächsten Abschnitt abgeleitet.

auch immer die Gleichgewichtskonstanten K_N bestimmt; man erhält sie in einfacher Weise aus der Größe n , indem man (19) in (10) einsetzt und nach K_N auflöst:

$$(22) \quad K_N = \frac{p_{H_2}^{3/2}}{n p_{NH_3} G_1} \cdot$$

5.4. Korrekturfaktor für ein Kreislaufsystem

Erfolgen die Messungen in einem Kreislaufsystem, so muß berücksichtigt werden, daß der zeitliche Verlauf, den die chemische Reaktion der Beobachtung darbietet, nicht mit dem des eigentlichen Vorganges an der Oberfläche selbst übereinstimmt. Da sich während jeden Augenblicks immer nur ein geringer Teil des Gases im Reaktionsraum befindet, also die Verweilzeit t am Katalysator für das ganze Reaktionsgemisch kleiner ist als die Beobachtungszeit t_B , ist es also erforderlich, x nicht über t_B , sondern über $t = \alpha t_B$ ($0 < \alpha < 1$) aufzutragen, oder anderenfalls die nach (20) berechneten k_{def} k' entsprechend zu korrigieren, d. h. durch α zu dividieren:

$$(23) \quad k = \alpha^{-1} k'$$

Der Faktor α ergibt sich durch folgende Überlegung: Der Bruchteil des Gesamtgasvolumens, der sich während des Umpumpens in Kontakt mit dem Katalysator befindet, sei V_{eff} ; die Kontaktzeit t_{eff} hierfür beträgt

$$(24) \quad t_{\text{eff}} = \frac{V_{\text{eff}}}{v_R},$$

wobei v_R die Strömungsgeschwindigkeit des Gases bei der Reaktionstemperatur T_R ist. Die bei Zimmertemperatur T_0 gemessene Strömungsgeschwindigkeit v_0 muß also mit dem Faktor T_R/T_0 , um

den sich das Gas ausdehnt, multipliziert werden, damit man v_R erhält. Damit geht (24) über in

$$(25) \quad t_{\text{eff}} = \frac{v_{\text{eff}} T_0}{v_0 T_R} \cdot$$

Um die gesamte im System befindliche Gasmenge V_K für die Dauer t_{eff} in Kontakt mit dem Katalysator zu bringen, muß sie einmal vollständig umgepumpt werden. Da hierfür die Zeit

$$(26) \quad t_B' = \frac{V_K}{v_0}$$

erforderlich ist, ergibt sich für die Verweilzeit t während der Beobachtungszeit t_B das t_B/t_B' -fache von t_{eff} , unter Verwendung von (25) und (26) also

$$(27) \quad t = \frac{v_{\text{eff}} T_0}{v_K T_R} t_B \cdot$$

Somit ist

$$(28) \quad \alpha = \frac{v_{\text{eff}} T_0}{v_K T_R} \cdot$$

Zu einem äquivalenten Ausdruck kommt auf anderem Wege auch LAIDLER³³⁾.

6. Ergebnisse

6.1. Vergleichsmessungen an einem Pulverkatalysator

Zu Vergleichszwecken und zum Testen der Apparatur wurden zuerst Messungen an einem Pulverkatalysator⁺⁾ durchgeführt. Da nach den Ergebnissen von BRILL und TAUSTER²⁾ die Korngröße im Bereich von 0,1 - 0,75 mm keinen Einfluß auf die Kinetik hat, wurden Körner mit einem mittleren Durchmesser von 0,5 mm verwendet. Die benutzte Katalysatormenge von 0,1 g hat ein Schüttvolumen V_S von $5,1 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^3$.

Bei einer Versuchsserie wurde das Reaktionsrohr so eng gewählt (0,6 cm $\emptyset$), daß die Katalysatorkörner den gesamten durchströmten Querschnitt ausfüllen konnten (Methode I). Das Volumen V_{eff} ist also hierbei $V_S - V_E$, wenn mit V_E das Eigenvolumen der Körner bezeichnet wird. Da man allgemein $V_E = V_S/2$ setzt, ist $V_{\text{eff}} \doteq 2,51 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^3$. Damit - und unter Benutzung des in 4.1. angegebenen V_K - erhält man aufgrund von (28)

$$(28a) \quad = \frac{2,51 \cdot 10^{-2} \cdot 293}{1,01 \cdot 10^3 T_R} = 7,25 \cdot 10^{-3} \frac{1}{T_R} \cdot$$

Wird dieser Wert in (23) eingesetzt, ergibt sich

$$(23a) \quad k = 1,38 \cdot 10^2 T_R k'$$

An diesem Katalysator verlief die NH_3 -Bildung bei Temperaturen unterhalb 225°C so langsam, daß sich auch bei maximaler Meßempfindlichkeit zu große Meßzeiten ergaben hätten, bei

+) Nach der Vorschrift von MITTASCH³⁴⁾ wurde reines Carbonyl-eisen (Merck) in einem Tiegel aus Elektrolyteisen im Sauerstoffstrom geschmolzen. Der dabei entstandene Schmelzkuchen aus Fe_3O_4 wurde zerschlagen, fein gemörsert und gesiebt.

solchen über 300°C jedoch schon mit einer so hohen Geschwindigkeit, bei der die 10 %-Grenze in einer für die Auswertung ungeeignet kurzen Zeit erreicht wurde. Für drei der in diesem Bereich liegenden Temperaturen wurde der Verlauf von $x = f(t_B)$ bestimmt (Abb. 21).

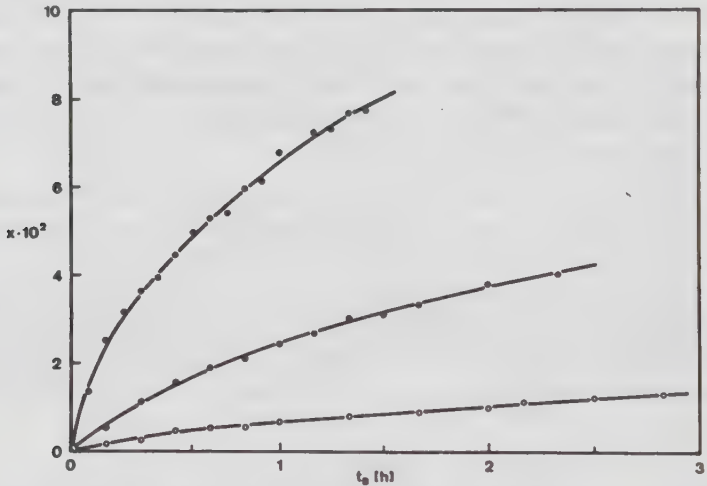


Abb. 21. Verhältnis der NH_3 -Konzentration zum Gleichgewichtswert in Abhängigkeit von der Beobachtungszeit für einen Pulverkatalysator. ● 300°C ; ◐ 275°C ; ○ 250°C

Die aus diesen Kurven erhaltenen Hilfspunkte $(x; (\Delta t_B)^{1/2})$ liegen nach Abb. 22 mit guter Genauigkeit auf Geraden. Das zeigt, daß der von der Theorie nach Gleichung (14) – unter Berücksichtigung von (16) – geforderte lineare Zusammenhang vorliegt.

Wird durch diese Punkte nicht nur eine Ausgleichs-, sondern auch eine mit den Werten gerade noch verträgliche Grenzgerade gelegt, lassen sich aus der Differenz der mit beiden ermittelten Werte von k' und a auch deren Fehler abschätzen. Sie betragen im Mittel für k' etwa 5 %, für a jedoch bis zu 20 %. Der beträchtliche Unterschied zwischen den Werten erklärt sich dadurch, daß k nicht nur a , sondern auch der Steigung proportional ist. Bei einer Variation der Ausgleichsge-

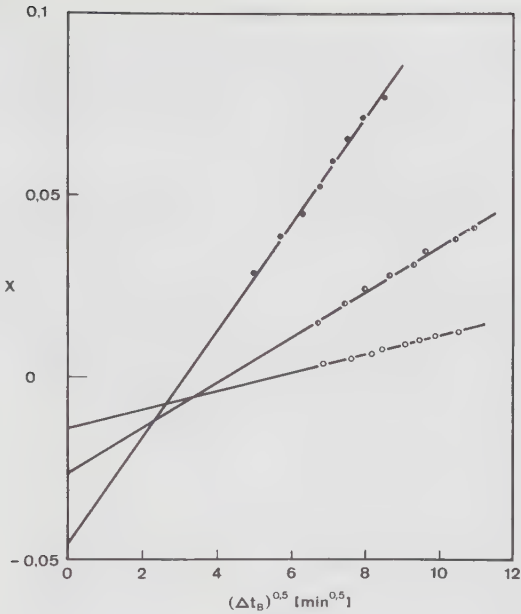


Abb. 22. Hilfsgeraden zur Bestimmung von k und a

raden ändern sich aber beide Größen gegensinnig in etwa gleichem Maße.

Trägt man die Logarithmen der nun nach (23a) aus den k' berechneten k -Werte über den dazugehörigen reziproken absoluten Temperaturen auf, so ergibt sich eine Gerade (Abb. 23). In der gleichen Abbildung sind - ebenfalls logarithmisch über $1/T$ - auch die K_N -Werte aufgetragen.

Aus der Steigung der Arrhenius-Geraden läßt sich aufgrund der Beziehung

$$(29) \quad \lg k = \lg k_0 - \frac{\Delta_A}{2.303 R T}$$

die Aktivierungsenergie⁺⁾ berechnen. Sie beträgt $24,5 \text{ kcal mol}^{-1} \pm 5 \%$. Dieser Wert stimmt gut mit den von BRILL²⁾ und ZIMMERMANN²⁹⁾ angegebenen überein. (Der hier genannte Fehler für die Aktivierungsenergie gilt auch für alle im folgenden berechneten Werte.)

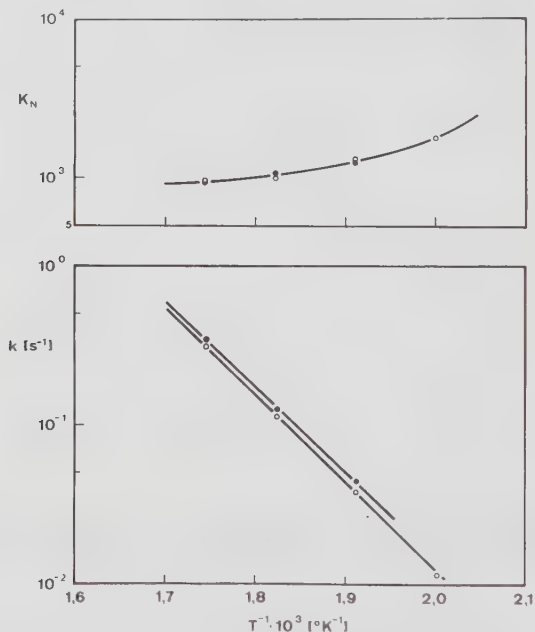


Abb. 23. Temperaturabhängigkeit von k und K_N für einen pulverförmigen Eisenkatalysator. ● Methode I, ○ Methode II

Derselbe Katalysator wurde nun - auf einem Schieber liegend - in das wesentlich weitere Rohr, welches für die folgenden Messungen verwendet werden sollte, eingebracht (Methode II).

+) Die auf diese Weise berechnete Aktivierungsenergie stellt voraussetzungsgemäß die Aktivierungsenergie der Stickstoffadsorption dar, genauer gesagt, deren scheinbare Aktivierungsenergie.

Er füllte somit nicht mehr den ganzen Rohrquerschnitt aus und hatte - bei gleichem V_E - ein anderes, unbekanntes V_{eff} . Obwohl bei den Messungen im engen Rohr die Strömungsgeschwindigkeit keinen Einfluß haben sollte, könnte das in dieser Anordnung doch der Fall sein. Um das zu überprüfen, wurde der Verlauf der NH_3 -Bildung bei einer festen Temperatur (300°C) für verschiedene Strömungsgeschwindigkeiten gemessen. Die entsprechenden k' -Werte sind in Abb. 24 in Abhängigkeit von der Strömungsgeschwindigkeit v_0 aufgetragen. In einem großen Bereich sind also auch hier die Ergebnisse unabhängig von der Strömungsgeschwindigkeit; nur bei relativ kleinen und anscheinend auch bei sehr großen Werten macht sich eine Erniedrigung von k' bemerkbar.

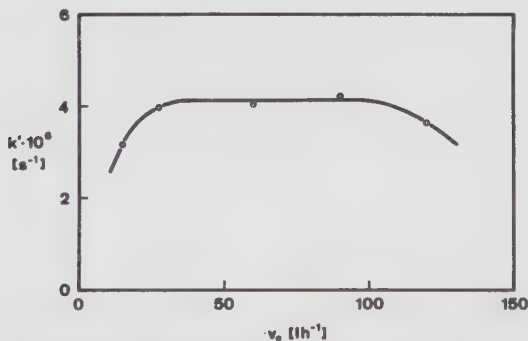


Abb. 24. Abhängigkeit der unkorrigierten Reaktionskonstanten von der Strömungsgeschwindigkeit

Die schon bei der ersten Serie benutzte Strömungsgeschwindigkeit von rund 60 l h^{-1} liegt also sehr günstig und wurde deshalb bei allen folgenden Messungen beibehalten.

Auch im Falle des weiten Rohres wurden die Reaktionskonstanten für die gleichen Temperaturen wie in der ersten Anordnung bestimmt und ebenfalls in Abb. 23 eingetragen⁺⁾ . Ein Ver-

⁺⁾ Für die Aktivierungsenergie ergaben sich $25,0 \text{ kcal mol}^{-1}$.

gleich der nach beiden Methoden erhaltenen Werte zeigt eine in den Fehlergrenzen gute Übereinstimmung. Daraus kann geschlossen werden, daß sich - zumindest bei der Wahl einer optimalen Strömungsgeschwindigkeit - kein Einfluß der Diffusion quer zur Strömungsrichtung bemerkbar macht. Dieses Ergebnis befindet sich in Übereinstimmung mit Berechnungen von DAMKÖHLER³⁵⁾, aufgrund derer die Konzentrationsunterschiede infolge mangelnder Diffusion unter den hier vorliegenden Verhältnissen (Atmosphärendruck, maximale Entfernung zwischen Katalysator und Wand ca. 1 cm) nur 1 % betragen würden.

Somit kommt es also nicht auf eine bestimmte Anordnung - d. h. ein bestimmtes V_{eff} - des Katalysators an, sondern maßgebend ist allein seine effektive Oberfläche bzw. spezifische Aktivität. Deshalb können, ebenso wie hier, auch alle anderen k' mit demselben Korrekturfaktor α umgerechnet werden, um sie auf diese Weise nicht nur untereinander, sondern auch mit nach anderen Methoden gemessenen Werten vergleichbar zu machen.

6.2. Elektrolytische Schichten

Es wurden jeweils sechs Spiralen verwendet, die zusammen eine Oberfläche von $6 \cdot 25 = 150 \text{ cm}^2$ hatten. Sie hingen - wie schon in Abb. 2a gezeigt - auf einem in den Reaktionsraum hineinragenden Glasrohr.

Sowohl bei den ES 1 als auch den ES 2 wurde die NH_3 -Konzentration in Abhängigkeit von der Zeit bei fünf Temperaturen ($250 - 350^\circ \text{C}$) gemessen. Die in der beschriebenen Art errechneten Werte k und K_N sind in Abb. 25 (ES 1) und 26 (ES 2) logarithmisch über den dazugehörigen reziproken Temperaturen T aufgetragen. Ein Vergleich der beiden Arrheniusgeraden zeigt, daß die Aktivität der ES 2 um rund 15 % größer war als die der ES 1. Für die Aktivierungsenergien ergaben sich 22,7 (ES 1) und 23,6 (ES 2) kcal mol^{-1} .

Im Anschluß an diese Messungen wurden die Schichten - ohne aus der Apparatur herausgenommen worden zu sein - zweimal für je 100 Stunden bei 500°C im Synthesegasstrom getempert. Die

nach jedem Tempern durchgeführte Bestimmung der Reaktionskonstanten - ebenfalls für obige fünf Temperaturen - zeigt, daß die Aktivitäten während der ersten 100 h auf etwa die Hälfte (ES 1) bzw. zwei Drittel (ES 2) der ursprünglichen Werte zurückgegangen sind, nach weiterem Tempern von 100 h aber kaum noch beeinflusst wurden (ES 2). Alle Werte sind zum besseren Vergleich ebenfalls in den Abb. 25 bzw. 26 aufgetragen. Die Aktivierungsenergie nimmt in beiden Fällen um rund 3 kcal mol⁻¹ ab und beträgt nur noch 19,5 bzw. 20,1 kcal mol⁻¹. Der Verlauf von $\log K_N = f(1/T)$ wird zwar im Prinzip nicht verändert, jedoch ist eine Zunahme der Werte zu beobachten.

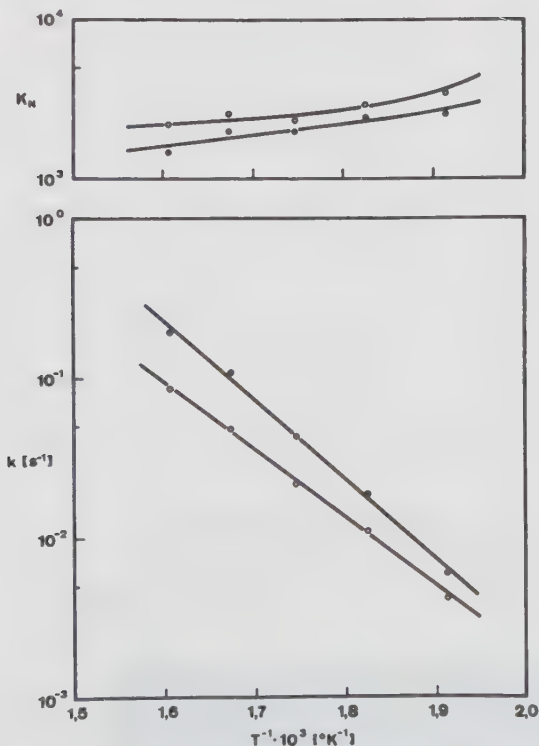


Abb. 25. Temperaturabhängigkeit von k und K_N für eine bei hoher Stromdichte hergestellte elektrolytische Eisenschicht (ES 1). ● unbehandelt, ○ 100 h bei 500° C getempert

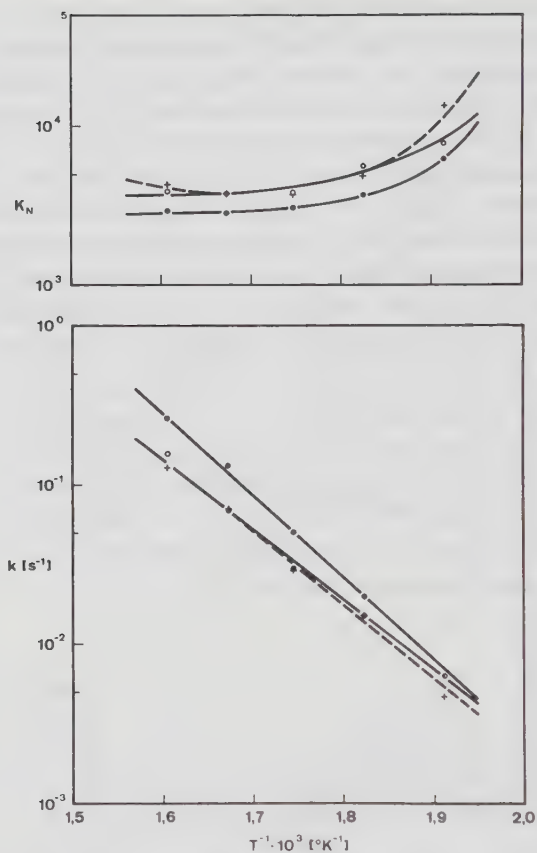


Abb. 26. Temperaturabhängigkeit von k und K_N für eine bei niedriger Stromdichte hergestellte elektrolytische Eisenschicht (ES 2). ● unbehandelt; ○ 100 h, + 200 h bei $500^{\circ}C$ getempert

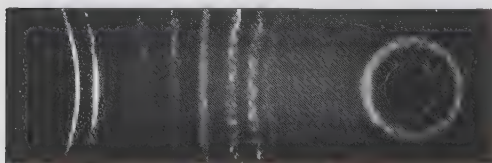


Abb. 27. Debye-Scherrer-Diagramm einer getemperten elektrolytischen Eisenschicht

Die in Abb. 27 wiedergegebene Röntgenaufnahme (hergestellt in der gleichen Art wie schon unter 3.1. beschrieben) einer der getemperten eisenbeschichteten Kupferfolien zeigt durch die deutlich erkennbaren Schwärzungshäufungen in den Eisenlinien, daß nun auch eine starke Vergrößerung der Eisenkristallite eingetreten ist (vergl. Abb. 8).

6.3. Aufgedampfte Schichten

6.3.1. Polykristalline Schichten

In allen Fällen bestanden diese Katalysatoren aus acht streifenförmigen, beidseitig bedampften Glasplatten (insgesamt 10 cm breit, 7,4 cm lang) mit einer Oberfläche von $2 \cdot 74 = 148 \text{ cm}^2$. (Die Anordnung im Reaktionsrohr ist aus Abb. 2b ersichtlich.)

Bei der Untersuchung der katalytischen Aktivität der Eisenaufdampfschichten ergaben sich - obwohl sie die gleiche geometrische Oberfläche wie die elektrolytisch hergestellten hatten - allgemein geringere NH_3 -Ausbeuten. Unterhalb 300°C waren sie noch so niedrig, daß die Ergebnisse nicht ausgewertet werden konnten. Um trotzdem genügend Werte für die Berechnung der Aktivierungsenergien zu erhalten, wurde auch bei Temperaturen über 350°C , und zwar herauf bis zu 450°C , gemessen.

Zuerst wurden die durch Verdampfung von Carbonyleisen bei 200°C Trägertemperatur hergestellten Schichten (AS 1) untersucht. Zur Berechnung der k-Werte ließ sich trotz der quantitativen Unterschiede auch hier das gleiche Verfahren anwenden. Die Abb. 28 zeigt wieder die Temperaturabhängigkeit von $\log k$. Die sich ergebende Kurve kann durch zwei Geraden approximiert werden. Die aus der größeren Steigung berechnete Aktivierungsenergie hat einen Wert von etwa 20 kcal mol^{-1} .

Um festzustellen, inwieweit die relativ niedrigen k-Werte durch die Art des Verdampfungsmaterials, Verunreinigungen oder die Aufdampftemperatur beeinflusst sind, wurden die Un-

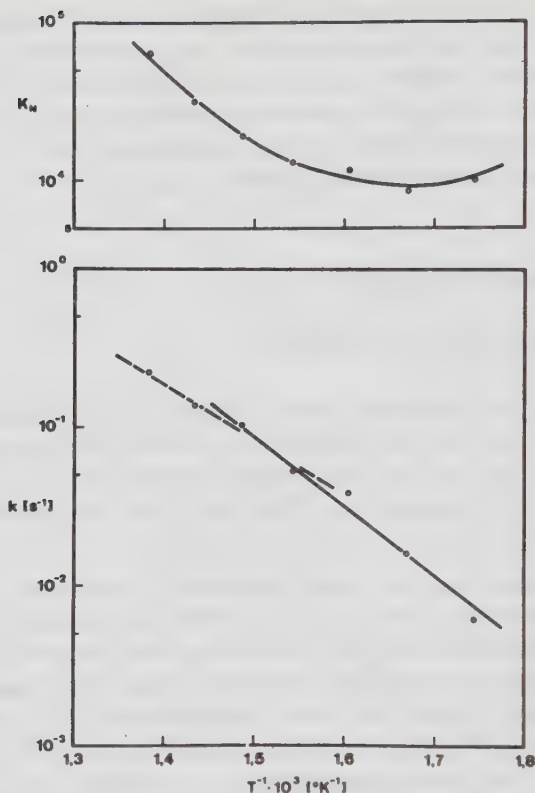


Abb. 28. Temperaturabhängigkeit von k und K_N für eine bei 200°C aufgedampfte Eisenschicht (AS 1)

tersuchungen auch an Schichten aus 5N-Eisen - hergestellt bei 350°C - (AS 2) vorgenommen. Es ergaben sich hier bei etwa gleicher Aktivierungsenergie ($20,3 \text{ kcal mol}^{-1}$) allgemein größere Reaktionskonstanten (Abb. 29).

Diese Schichten wurden zusätzlich auch getempert, und zwar wieder 100 h bei 500°C im $\text{N}_2\text{-H}_2$ -Gemisch. Das Verhalten des Katalysators wird dadurch jedoch wesentlich weniger beeinflusst, als es bei den elektrolytischen Eisenschichten der Fall war. Alle Werte sind ebenfalls in Abb. 29 eingetragen. Als Aktivierungsenergie erhält man $19,5 \text{ kcal mol}^{-1}$.

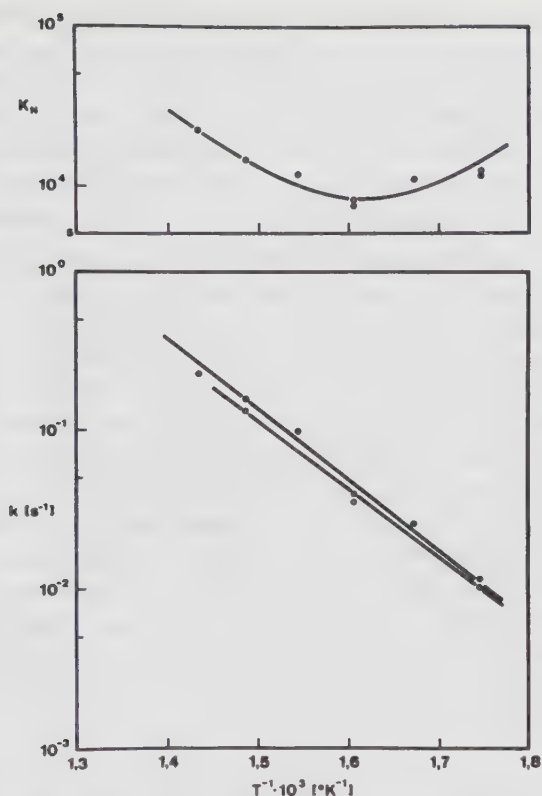


Abb. 29. Temperaturabhängigkeit von k und K_N für eine bei 350°C aufgedampfte Eisenschicht (AS 2). ● unbehandelt, ○ 100 h bei 500°C getempert

Wurde der Träger während des Aufdampfens nicht geheizt, sondern auf Zimmertemperatur gehalten, so hatten die Schichten (AS 3) eine sehr geringe Aktivität. Als einzige ließ sich die Reaktionskonstante bei 400°C bestimmen: $k_{400} = 7,02 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$.

6.3.2. Einkristalline Schichten

Es wurden 15 bedampfte LiF-Scheiben - mit (100)-Orientierung - verwendet, so daß die Gesamtoberfläche 95 cm^2 betrug

(einschließlich der mitbedampften Ränder). Im Reaktionsrohr standen sie hintereinander in 15 in ein dünnes Glasrohr eingesägten Querschlitten (Abb. 2c). Nach der üblichen Reduktion im N_2-H_2 -Gemisch wurde versucht, die NH_3 -Bildung zu messen. Die Schichten hatten jedoch eine so geringe Aktivität, daß sich nur bei $400^\circ C$ nach 5 h eine minimale NH_3 -Konzentration nachweisen ließ, der ein x von etwa $2,5 \cdot 10^{-3}$ entsprach.

Zur Kontrolle wurden 15 andere bei $20^\circ C$ bedampfte Kristallscheiben untersucht. Diese Aufdampfschichten (AS 4) waren - wie schon erwähnt - polykristallin und zeigten eine vergleichsweise normale katalytische Aktivität. Wegen der geringen Oberfläche ließ sich der Verlauf von $x = f(t_B)$ nur bei $375^\circ C$ und $400^\circ C$ mit einer für die Auswertung ausreichenden Genauigkeit bestimmen. Die Reaktionskonstanten für diese Temperaturen betragen $1,37 \cdot 10^{-2} s^{-1}$ bzw. $2,45 \cdot 10^{-2} s^{-1}$. Erheblich größer als bei den übrigen Aufdampfschichten sind jedoch die K_N -Werte: $31,5 \cdot 10^3$ bzw. $35,1 \cdot 10^3$. Berechnet man trotz des Vorhandenseins nur zweier Werte, die zudem einen größeren Fehler als üblich aufweisen, die Aktivierungsenergie, so ergibt sich mit $\approx 20 \text{ kcal mol}^{-1}$ ein Wert, der sich in die anderen gut einfügt.

6.4. Whisker

Für diese Untersuchungen wurden 800 Whisker unterschiedlicher Abmessungen verwendet, die zusammen eine Oberfläche von etwa 60 cm^2 hatten.

Messungen bei $400^\circ C$ und $450^\circ C$ ergaben, daß bei diesen Temperaturen kein NH_3 gebildet wird, bzw. nur in einer unter der Nachweisgrenze liegenden Menge.

Dieses negative Ergebnis konnte möglicherweise durch Verunreinigungen in oder auf den Whiskern bedingt sein, die sich aufgrund ihrer geringen Konzentration bei den unter 3.3. erwähnten Prüfungen nicht bemerkbar gemacht hatten. Es wurde daher versucht, die Kristalle durch 100stündiges Tempern bei Temperaturen bis $800^\circ C$ in verschiedenen Gasatmosphären (H_2 ,

N_2-H_2 -Gemisch) zu reinigen. Jedoch auch nach diesen Behandlungen blieben die Whisker inaktiv.

7. Vergleichende Betrachtung

7.1. Einkristalline Oberflächen

Die bei den epitaktisch aufgedampften Schichten und den Whiskern erhaltenen Ergebnisse zeigen, daß die NH_3 -Bildung wahrscheinlich von der Art der kristallographischen Fläche abhängt. Aufgrund der Messungen an den EAS läßt sich jedoch nicht unterscheiden, ob die (100)-Fläche nur eine geringe oder aber auch gar keine katalytische Aktivität besitzt. Im zweiten Fall könnte die nachgewiesene kleine NH_3 -Menge auch an fehlorientierten Bereichen der Oberfläche gebildet worden sein. Das gilt natürlich auch für die Whisker. Hier ließ sich zwar bei 400°C gar kein NH_3 nachweisen, jedoch offensichtlich nur wegen der für diese Temperatur nicht ausreichenden Meßempfindlichkeit. ZIMMERMANN³⁶⁾ konnte nämlich an Whiskern der gleichen Art und Menge feststellen, daß bei 620°C doch geringe Mengen NH_3 entstehen ($1 \cdot 10^{-6}$ Mole $\text{NH}_3/\text{l.s}$).

Die Verhältnisse werden allerdings dadurch etwas unübersichtlich, daß der größere Teil der Whisker (110)-Oberflächen besaß. Die beobachtete geringe Gesamtaktivität konnte also auch allein durch diesen Anteil bedingt sein. In jedem Falle zeigt das aber, daß die Wirksamkeit beider Flächen zumindest so klein ist, daß ihr Beitrag zu der katalytischen Aktivität eines polykristallinen Materials eine untergeordnete Rolle spielt. Ein Vergleich der nach gleichen Zeiten erreichten x-Werte für die einkristallinen mit denen für die polykristallinen Schichten (z. B. $2,5 \cdot 10^{-3}$ bzw. $2,3 \cdot 10^{-2}$) läßt erkennen, daß der Anteil aktiver Flächen höchstens 10 % betragen kann.

Da die Chemisorption des Stickstoffs wesentliche Voraussetzung für die NH_3 -Bildung ist, werden diese Ergebnisse durch die Beobachtungen von RICHTER³⁷⁾ unterstützt. Die Untersuchung einkristalliner Eisenspitzen im Feldelektronenmikroskop zeigte, daß bei Temperaturen bis etwa 400°C an den (100)-, (110)- sowie den (112)-Flächen keine nennenswerte Chemisorption von Stickstoff erfolgt. Dagegen ist die Wechselwirkung mit den (111)-Flächen so erheblich, daß sie als die eigent-

lich aktiven Flächen angesehen werden können. Besonders dann, wenn man berücksichtigt, daß reale Kristalle sicher nicht durch noch höher indizierte Flächen begrenzt werden. Daß im wesentlichen nur eine Fläche an der Reaktion beteiligt sein kann, zeigt auch die Tatsache, daß sich bei der von SCHOLTEN und Litarb.³⁸⁾ gemessenen Abhängigkeit der Aktivierungsenergie der N_2 -Adsorption vom Bedeckungsgrad für $\theta > 0,25$ ein annähernd konstanter Wert ergab. Er beträgt etwa 25 kcal mol^{-1} und stimmt also mit den bei der NH_3 -Synthese ermittelten Werten überein.

Im Fall der (111)-Flächen wurde deshalb von einer Wechselwirkung gesprochen, um anzudeuten, daß sie sich möglicherweise erst unter dem Einfluß des Adsorptivs formieren. Da die (111)-Fläche keine Gleichgewichtsfläche des Eisens ist, liegt diese Vermutung nahe. Wenn das zutrifft, so stellt sich die Frage, ob die Fläche (wie bei den Eisenspitzen) schon prinzipiell angelegt sein muß - und dann nur noch geordnet bzw. vergrößert wird - oder ob sie auch durch Umstrukturierung anders orientierter Flächen entsteht. Das könnte einerseits in der Art verlaufen, daß sich auf der Oberfläche z. B. pyramidenförmige Erhebungen ausbilden, wie es von MEELHEIM et al.³⁹⁾ an Cu-Einkristallen beobachtet wurde.

Andererseits wäre es möglich, daß unter gewissen Bedingungen die Oberfläche thermisch geätzt wird. So weisen z. B. die einzelnen Kristallitflächen, die beim Anschleifen kompakten Eisens auftreten, nach dem Tempern in einem Stickstoff-Wasserdampfgemisch charakteristische Ätzstreifen auf. Es wurde versucht, diese von MOREAU und BENARD⁴⁰⁾ durchgeführten Untersuchungen an Whiskern zu verifizieren, jedoch unter Verwendung von Synthesegas. Nach 50stündigem Erhitzen sowohl bei 400° C als auch bei 800° C waren die Oberflächen jedoch unverändert. Wahrscheinlich sind also die Ergebnisse beim polykristallinen Eisen durch den geringen Zusatz von Wasserdampf bedingt. Auch PORTELE²³⁾ konnte bei seinen LEED-Untersuchungen an den gleichen Whiskern keine Beeinflussung der Oberflächen durch bei hohen Temperaturen hinzugefügten Stickstoff feststellen. In Übereinstimmung mit den genannten FEM-Ergebnissen ließen sich auch keine Anzeichen einer Stickstoffadsorption

beobachten. Das zeigt, daß im Falle des Eisens durch Stickstoff keine Umstrukturierung einer gegebenen Oberfläche erfolgt, zumindest nicht bei den untersuchten (100)- bzw. (110)-Flächen. Daraus kann rückwirkend auch geschlossen werden, daß bei der Synthese wirklich die betrachteten Flächen vorlagen. Anderenfalls hätte ja gerade eine hohe Aktivität gemessen werden müssen.

7.2. Polykristalline Strukturen

7.2.1. Vergleich der katalytisch wirksamen Oberflächenplätze

Die in 5.2. erwähnte Folgerung, daß $k^{1/2}$ ein Maß für die Anzahl der an der Reaktion beteiligten Oberflächenplätze ist, bietet die Möglichkeit, Katalysatoren unterschiedlicher Oberflächenstrukturen miteinander zu vergleichen. Voraussetzung ist jedoch, daß die Reaktionen mit gleicher Aktivierungsenergie ablaufen. In den hier untersuchten Fällen trifft das aber nicht zu. Es ist daher zweckmäßiger, die Quadratwurzeln aus den Häufigkeitsfaktoren k_0 zu betrachten, die für alle benutzten Katalysatoren in Spalte 6 der folgenden Tabelle zusammengefaßt sind. Die zu deren Berechnung nach (29) benutzten k -Werte sind den entsprechenden Arrhenius-Geraden für $T = 573^\circ \text{ K}$ (AS 4: 673° K) entnommen. Da sich im Fall der bei niedriger Temperatur aufgedampften Schichten keine Aktivierungsenergie bestimmen ließ, wurde hier der Mittelwert aus den anderen Messungen (20 kcal mol^{-1}) benutzt.

In Spalte 7 der gleichen Tabelle sind die Werte aufgetragen, die sich durch Division der einzelnen $k_0^{1/2}$ durch die entsprechende Katalysatoroberfläche S ergeben. Der Pulverkatalysator (PK) hatte eine BET-Oberfläche von etwa $1,1 \text{ m}^2/\text{g}$, die verwendete Menge von $0,1 \text{ g}$ somit eine solche von $1,1 \cdot 10^3 \text{ cm}^2$.

Bei den elektrolytischen und den aufgedampften Schichten ließ sich wegen ihrer geringen Größe keine BET-Messung durchführen. Es wurden daher die geometrischen Oberflächen von $1,50 \cdot 10^2$ bzw. $1,48 \cdot 10^2 \text{ cm}^2$ verwendet. Ihre wahre Oberfläche wird aber - bedingt durch die übermikroskopische Rauigkeit -

	1	2	3	4
	$S^{1)} \cdot 10^{-2}$	$k_{300} \cdot 10^2$	$k_{300}/S \cdot 10^4$	$N \cdot 10^{-18}$
	cm^2	s^{-1}	$\text{s}^{-1} \text{cm}^{-2}$	
PK	11,0	32,0	3,0	1,5
ES 1		4,5	3,0	4,6
ES 1 g ²⁾		2,2	1,5	2,7
ES 2	1,50	5,2	3,4	4,3
ES 2 g ²⁾		3,6	2,4	2,9
ES 2 g ³⁾		3,2	2,1	2,9
AS 2		1,1	0,75	1,1
AS 2 g ²⁾	1,48	1,0	0,68	1,1
AS 1		0,68	0,46	0,9
AS 3		0,42 ⁴⁾	0,28	-
AS 4	0,95	0,2 ⁴⁾	0,21	-
	5	6	7	8
	$k_o \cdot 10^{-7}$	$k_o^{1/2} \cdot 10^{-3}$	$k_o^{1/2}/S$	E_A
	s^{-1}	$\text{s}^{-1/2}$	$\text{s}^{-1/2} \text{cm}^{-2}$	kcal mol^{-1}
PK	86,0	29,0	27,0	24,7
ES 1	2,1	4,5	30,0	22,7
ES 1 g	0,061	0,78	5,2	19,5
ES 2	15,0	12,0	81,0	23,6
ES 2 g	0,17	1,3	8,6	20,1
ES 2 g	0,36	1,9	12,5	20,9
AS 2	0,062	0,79	5,3	20,3
AS 2 g	0,028	0,53	3,6	19,5
AS 1	0,021	0,45	3,1	< 20
AS 3	0,021	0,46	3,1	--
AS 4	0,003	0,16	1,9	~ 20

1) Geometrische Oberflächen, mit Ausnahme des PK (BET-Wert)

2) 100 h getempert

3) 200 h getempert

4) Extrapolierter Wert

(Aufdampftemperaturen: AS 2: 350° C; AS 1: 200° C;
AS 3: 20° C; AS 4 (LiF): 20° C)

mindestens um den Faktor zwei bis drei größer sein als diese Werte. Nach ERBACHER⁴¹⁾ kann die Aufrauhung der Oberfläche aber auch bis zu einer Zehnerpotenz ausmachen.

Unter Berücksichtigung dieses Rauigkeitsfaktors zeigt die Gegenüberstellung der Werte, daß die Zahl der für die Katalyse wirksamen Plätze bei den ES 2 höchstens gleich der des Pulverkatalysators sein kann. Zugleich sind sie etwa um den Faktor 2,5 größer als bei den ES 1. Das könnte bedeuten, daß die bei kleineren Stromdichten - dafür in längerer Zeit - hergestellten Schichten aus Kristalliten mit einem größeren Anteil günstig orientierter Flächen bestehen. In beiden Fällen sind aber aufgrund der geringeren Aktivierungsenergie der ES 1 die spezifischen Aktivitäten k/S (Spalte 3) etwa gleich (Kompensationseffekt). Das gleiche gilt für die in einer bestimmten Zeit t bei der Temperatur T an einem Quadratzentimeter gebildeten NH_3 -Moleküle. Ihre Anzahl N errechnet sich aus der Beziehung

$$(30) \quad N_{t,T} = \frac{V_K \cdot x_{t,T} \cdot (c_{NH_3GI})_T \cdot n \cdot 273}{S \cdot 100 \cdot 303}$$

$$(30a) \quad = 2,46 \cdot 10^{20} \cdot x_{t,T} \cdot (c_{NH_3GI})_T \cdot S^{-1}$$

und ist für $t = 5 \cdot 10^{-2}$ s; $T = 573^\circ$ K für alle Katalysatoren in Spalte 4 aufgeführt (n = Avogadrosche Zahl).

Alle Aufdampfschichten weisen erheblich niedrigere Werte für $k_o^{1/2}/S$ auf als die elektrolytischen Schichten. Das könnte dadurch bedingt sein, daß sie neben ihrer geringeren Oberflächenrauigkeit auch einen kleineren Anteil aktiver (111)-Flächen besitzen.

Eine Abhängigkeit der katalytischen Aktivität von der Schichtdicke - bzw. der aufgetragenen Eisenmenge - ließ sich nicht beobachten. Aufgrund der Untersuchungen von RIENÄCKER und HANSEN⁴²⁾, nach denen die Schichtdicke selbst dann nicht die Aktivität beeinflusst, wenn sie in den extremen Grenzen von 2 - 2400 Å variiert wird, ist das auch nicht zu erwarten.

Dementsprechend zeigten die AS trotz ihrer um den Faktor 100 kleineren Schichtdicke im Verhältnis zu den ES eine Wirksamkeit gleicher Größenordnung. Daraus kann auch geschlossen werden, daß diese Schichten ebenfalls weitgehend porenfrei waren.

7.2.2. Einfluß des Temperns

Da jedoch die wahren Oberflächen nicht bekannt sind, können die oben durchgeführten Vergleiche nur verhältnismäßig grobe Abschätzungen sein. Etwas günstiger liegen jedoch die Verhältnisse, wenn man die Beeinflussung durch das Tempern betrachtet. Durch diese Behandlung erniedrigen sich die Größen $k_o^{1/2}/S$ auf 10 - 15 % der Ausgangswerte. Da die Röntgenaufnahmen der getemperten Schichten (s. Abb. 27) durch die Schwärzungshäufungen in den vorher gleichmäßigen Debye-Scherrer-Ringen zeigen, daß die Größe der Kristallite erheblich zugenommen hat, werden diese Ergebnisse also im wesentlichen durch das Sintern der Schichten bedingt sein. Da gleichzeitig aber auch die Aktivierungsenergien abzunehmen scheinen, läßt sich vermuten, daß außerdem Flächen ausgebildet werden, die katalytisch besonders aktiv sind. Aufgrund der vorherigen Überlegungen müßten sich also schon vorhandene (111)-Flächen vergrößern, und zwar bedingt durch die erhöhte Beweglichkeit der Atome bei der Tempertemperatur sowie die Verminderung der Oberflächenenergie infolge der Stickstoffadsorption. Diese Ansicht wird auch dadurch bestätigt, daß die Aktivierungsenergien bei den Aufdampfschichten von vornherein so niedrig sind wie die bei den getemperten ES (vergl. Spalte 8 obiger Tabelle). Besonders die Tatsache, daß die bei hohen Trägertemperaturen hergestellten Schichten eine größere Aktivität aufwiesen als die bei Zimmertemperatur aufgedampften, spricht ebenfalls dafür, daß die aktiven Flächen bei höherer Temperatur zunehmen. Eigentlich sollten sich umgekehrte Verhältnisse ergeben, da bei zunehmenden Trägertemperaturen ein Oberflächenverlust infolge des Sinterns der Schichten eintritt. Nach ANDERSON und Mitarb.⁴³⁾ verhalten sich die Ober-

flächen ungefähr wie 1 : 6, wenn die Schichten bei 200°C bzw. 20°C aufgedampft werden, und haben nach dem Tempern bei 400°C allgemein nur noch $2/3$ der Ausgangswerte.

Es stellt sich nun die Frage, wie groß bei polykristallinem Eisen der Anteil an (111)-Flächen etwa sein könnte. Einen Hinweis geben die Untersuchungen ZIMMERMANNs. Danach werden Pulverkatalysatoren schon durch Schwefelmengen vergiftet, die zur Bedeckung von nur rund $1/3$ der Oberfläche ausreichen. Die Kristallite könnten somit nicht ausschließlich aus (111)-Flächen bestehen, wie von WESTRIK und ZWIETRING⁴⁵⁾ angegeben wird. Daß vielmehr die (100)-Flächen zu dominieren scheinen, wird durch die Ergebnisse von SCHÄFER⁴⁶⁾ bestätigt. Er konnte elektronenmikroskopisch zeigen, daß die Kristallite eines Eisenkatalysators wahrscheinlich weitgehend Würfelform haben.

7.2.3. Temperatur- und E_A -Abhängigkeit von K_N

Auffallend an allen Ergebnissen ist das Verhalten der Größe K_N . Als Gleichgewichtskonstante müßte sie - der van 't Hoff'schen Gleichung entsprechend - logarithmisch über $1/T$ aufgetragen eine Gerade ergeben. In allen Fällen wurde aber ein gekrümmter Verlauf beobachtet. Während bei den AS im Bereich hoher Temperaturen sogar ein erneuter Anstieg erfolgt, scheinen die Werte sonst lediglich konstant zu bleiben. Allerdings wurden diese Messungen nur bei Temperaturen bis maximal 350°C (ES) bzw. 300°C (PK) durchgeführt. Eine Kontrollmessung mit einer kleineren Menge (0,02 g) eines Pulverkatalysators zeigte aber, daß auch hier die K_N -Werte bei höheren Temperaturen (375°C) wieder etwas größer werden.

ZIMMERMANN²⁹⁾ deutet dieses Verhalten dadurch, daß die von ihm postulierten Zwischenverbindungen nicht in einem gleichbleibenden, sondern temperaturabhängigen Verhältnis adsorbiert werden. Da sich somit die Art des Gleichgewichts ändert, kann auch die van 't Hoff'sche Gleichung zur Beschreibung der Temperaturabhängigkeit nicht mehr verwendet werden. Das würde nun zwar den gekrümmten Verlauf erklären, jedoch sollte K_N trotzdem mit steigender Temperatur kleiner werden. Außerdem

zeigen die Ergebnisse, daß der Verlauf und die Größe von k_N für die einzelnen Katalysatoren erhebliche Unterschiede aufweist. Besonders bei den Aufdampfschichten sind die Krümmung sowie der Anstieg bei Temperaturen oberhalb 300 - 350 ° C besonders stark ausgeprägt. Zugleich sind hier die einzelnen K_N -Werte etwa um den Faktor 10 größer als bei einem Pulverkatalysator. Im Falle der elektrolytischen Schichten ergaben sich zwar nur doppelt so große Werte, die jedoch nach dem Tempern auf rund das Fünffache anstiegen.

Da dieses Verhalten immer mit einer Abnahme der Aktivierungsenergie verbunden ist, läßt sich vermuten, daß K_N allgemein dann zunimmt, wenn durch die Herstellungsbedingungen oder das Tempern die Ausbildung aktiver (111)-Flächen begünstigt und somit die Art des Reaktionsablaufs beeinflusst wird. Die Größe K_N könnte deshalb sogar als Maß für diesen Anteil angesehen werden. Es wäre dann aber auch möglich, daß die Temperaturabhängigkeit von K_N dadurch beeinflusst wird, daß sich das Flächenverhältnis unter besonderen Umständen durch die Versuchstemperatur selbst ändert. Voraussetzung dafür ist, daß diese genügend hoch ist und der Katalysator nicht schon bei höherer Temperatur formiert wurde. Parallel dazu müßte E_A - und damit auch k - kleiner werden. Ein solches Verhalten liegt bei den bei relativ niedriger Temperatur (200° C) aufgedampften Schichten (AS 1) vor. Bei etwa 375° C ist ein Abknicken der Arrhenius-Geraden zu beobachten, und zwar in dem Sinne, daß der Prozeß mit verringerter Aktivierungsenergie abläuft (s. Abb. 30). (Im Falle der AS 2 wird K_N zwar auch größer, jedoch zeigt k den normalen linearen Verlauf.) Da eine Hemmung durch Porendiffusion auszuschließen ist, weist also auch die Verkleinerung der Geschwindigkeitskonstanten darauf hin, daß - infolge der Zunahme aktiver Flächen - andere Zwischenverbindungen an der Oberfläche gebildet werden.

8. Flächenspezifität

Zur Beantwortung der Frage, warum bestimmte Kristallflächen für eine vorgegebene Reaktion katalytisch wirksamer sind als andere, müssen sowohl elektronische als auch geometrische Faktoren berücksichtigt werden. Da die Austrittsarbeiten für die einzelnen Flächen des Eisens jedoch nicht bekannt sind, lassen sich im wesentlichen nur die geometrischen Aspekte betrachten.

Sicher sind für die Chemisorption solche Anordnungen der Oberflächenatome des Adsorbens vorteilhaft, denen sich die Reaktionspartner - etwa im Sinne der Multiplett-Theorie BALANDINS⁴⁷⁾ - günstig anpassen können. Auf den (111)-Flächen des Eisens besetzen die Atome die Ecken gleichseitiger Dreiecke mit einer Seitenlänge von $4,04 \text{ \AA}$ (Abb. 30). Die in den Mitten der Dreiecke angeordneten Atome liegen im Abstand von $0,8 \text{ \AA}$ alternierend unter (b) bzw. über (c) der Zeichenebene. Die Gitterplätze b sind nach Berechnungen von NEUSTADTER und BACIGALUPI⁴⁸⁾ die energetisch günstigsten Adsorptionsplätze. BRILL und RUCH³⁷⁾ kommen darüberhinaus aufgrund quantenmechanischer Betrachtungen zu dem Schluß, daß gerade diese Plätze für eine N_2 -Adsorption besonders geeignet erscheinen.

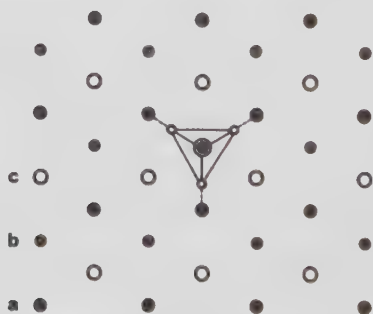


Abb. 30. Anordnung der Atome auf einer (111)-Fläche des Eisens. a reguläre Gitterplätze; b, c Gitterplätze der im Abstand von $0,8 \text{ \AA}$ darunter- bzw. darüberliegenden Ebene; in der Mitte: adsorbierte NH_3 -Molekel

Wenn man also annimmt, daß an diesen Stellen der Stickstoff adsorbiert wird, der Wasserstoff jedoch dissoziativ an den regulären Gitterplätzen (a), so ergäbe sich eine ideale Konfiguration für die Bildung einer NH_3 -Molekel. Durch die annähernde Ausbildung der natürlichen Valenzwinkel würde sogar die Tetraederstruktur formiert. Für einen Adsorptionsmechanismus dieser Art sprechen auch die Ergebnisse von SASTRI und SRIKANT⁴⁹⁾. Bei ihren Untersuchungen an einem Eisenkatalysator zeigte die Adsorption von Stickstoff und Wasserstoff aus einem stöchiometrischen Gemisch mehrere Maxima, denen die Adsorptionsverhältnisse von 1 : 1, 1 : 2 und 1 : 3 entsprachen. Auch sie machen für dieses Verhalten die spezielle Struktur der (111)-Flächen verantwortlich.

Da für den NH_3 -Zerfall, zumindest im dynamischen System, die gleiche Kinetik gilt - was aber nicht überbewertet werden darf -, kann auch eine Betrachtung der dabei vorliegenden Verhältnisse nützlich sein. An einkristallinem Eisen ist zwar auch diese Reaktion noch nicht untersucht worden, jedoch zeigen die Ergebnisse von VÖLTER und SCHÖN⁵⁰⁾, daß der NH_3 -Zerfall an den (111)-Flächen von Kupfereinkristallen ebenfalls wesentlich schneller und mit kleinerer Aktivierungsenergie abläuft als an den (100)-Flächen. Bei den (111)-Flächen des Kupfers fehlen zwar die Atome in den Mitten der Dreiecksanordnungen, jedoch muß die NH_3 -Molekel hier ja nicht gebildet werden; ihre Adsorption kann also auch derart erfolgen, daß das N-Atom von der Fläche absteht.

Interessant ist auch ein Vergleich der für die NH_3 -Synthese wirksamen Metalle. Sie zeichnen sich alle durch nicht vollständig aufgefüllte d-Schalen aus. Ihre unterschiedliche Aktivität wird durch die Unterschiede im d-Charakter - bzw. der davon (nach PAULING) abhängigen Atomabstände - erklärt. Diese sind jedoch i. allg. kleiner, als die in der Wirksamkeit verschiedener Flächen ein und desselben Katalysators.

Betrachtet man diese Stoffe jedoch mehr im Hinblick auf ihre Gitterstruktur, so zeigt sich, daß einige, genau wie das Eisen, kubisch raumzentriert sind (Mn, Mo, W) und damit ebenfalls (111)-Flächen ausbilden können. Die anderen treten zwar

in hexagonal dichtester Kugelpackung auf (Co, Ru, Os), jedoch haben hier die Atome der (0001)-Flächen eine ganz ähnliche Anordnung wie die der vorher betrachteten (111)-Flächen: Sie bilden ebenfalls gleichseitige Dreiecke, in deren Mitte Atome der benachbarten Ebenen sitzen. Jenachdem, welcher der beiden Gruppen ein Katalysator angehört, könnten also die als besonders aktiv angesehenen Flächen die Indizierung (111) bzw. (0001) haben. Entsprechende Untersuchungen sind aber noch nicht durchgeführt worden, da sich auch von diesen Metallen - wenn überhaupt - nur Einkristalle so geringer Größe herstellen lassen, daß daran die Untersuchung der NH_3 -Synthese nicht möglich ist.

9. Zusammenfassung

Es wurden verschiedene Eisenkatalysatoren, und zwar elektrolytische Schichten, poly- und einkristalline Aufdampfschichten sowie Whisker, auf ihre katalytische Wirksamkeit bezüglich der NH_3 -Synthese untersucht. Mit Hilfe einer neuentwickelten IR-Absorptionsapparatur konnte trotz kleiner Probenmengen die NH_3 -Bildung an diesen Katalysatoren verfolgt werden.

Die Auswertung der Ergebnisse erfolgte unter Anwendung eines graphischen Verfahrens, dessen Grundlage die Gleichung von OZAKI und Mitarb. ist. Damit wurden jeweils die Reaktionskonstanten, die Gleichgewichtskonstanten der Stickstoffadsorption sowie die Aktivierungsenergien bestimmt. Es ergab sich, daß an den (100)-orientierten Aufdampfschichten die Reaktion wesentlich langsamer ablief als an polykristallinem Eisen und die Whisker mit (100)- und (110)-Oberflächen unter den Versuchsbedingungen völlig inaktiv waren.

In Übereinstimmung mit feldelektronenmikroskopischen und LEED-Untersuchungen müßten dann also die (111)-Flächen des Eisens besonders aktiv sein. Unter diesem Gesichtspunkt lassen sich auch die bei den polykristallinen Schichten erhaltenen Ergebnisse deuten. Es ließ sich beobachten, daß die Aktivierungsenergien wahrscheinlich immer dann abnehmen, wenn durch die Herstellungsbedingungen oder die Behandlung bei höheren Temperaturen die Ausbildung aktiver Flächen gefördert wird. Bedingt durch den Kompensationseffekt und die Sinterung sinken aber trotzdem die Aktivitäten. Sie sind bei den Aufdampfschichten allgemein niedriger als bei den elektrolytisch hergestellten, wahrscheinlich infolge kleinerer Oberflächenrauigkeiten.

In allen Fällen zeigen die Ergebnisse, daß die Adsorptionskonstanten nicht nur in anormaler Weise von der Temperatur, sondern auch von der Aktivierungsenergie abhängen. Dieses Verhalten scheint dadurch bedingt zu sein, daß die Werte in dem Maße größer werden wie sich infolge des zunehmenden Anteils an (111)-Flächen die Art der gebildeten Zwischenverbindungen ändert.

10. Literaturverzeichnis

- (1) Tamaru, K.
Actes du deuxième Congrès International du
Catalyse, Bd. I, S. 325 (1960)
- (2) Brill, R. und S. Tauster
Ber. Bunsenges. Physik. Chem., 67, 390 (1963)
- (3) Maxted, E. B.
Advances in Catalysis, 3, 129 (1951)
- (4) Schwab, G. M. und E. Pietsch
Z. physik. Chem., Abt. B, 1, 385 u. 2, 262
(1929)
- (5) Taylor, H. S.
J. Physic. Chem., 30, 145 (1926)
- (6) Volkenstein, P.
J. physic. Chem. URSS, 21, 163 (1941)
- (7) Gwathmey, A. T. und R. E. Cunningham
Advances in Catalysis, 10, 57 (1958)
- (8) Rienäcker, G. und J. Völter
Z. anorg. allg. Chem., 302, 292 u. 299 (1959)
- (9) Beeck, O. und A. W. Ritchie
Discuss. Faraday Soc., 8, 159 (1950)
- (10) Sosnowsky, H. M. C.
J. Physics Chem. Solids, 10, 304 (1959)
- (11) Brill, R.
J. Chem. Physics, 19, 1047 (1951)
- (12) Frankenburger, W. G.
Catalysis, Vol. III, S. 171, Reinhold Publ.
Corp., New York (1955)
- (13) Bokhoven, C., C. van Heerden, R. Westrik und P. Zwieter-
ing, ebenda S. 265
- (14) Mehrere Verfasser
Fundamentals of Infrared Technology,
The MacMillan Company, New York (1962)
- (15) Brügel, W.
Einführung in die Ultrarotspektroskopie,
D. Steinkopff-Verlag, Darmstadt (1962)
- (16) Valvo - Datenblätter
- (17) Rhodin, J. N.
J. Appl. Physics, 21, 971 (1950)
- (18) Treadwell, F. P.
Quantitative Analyse, Bd. II, S. 80,
F. Deuticke-Verlag, Wien (1941)
- (19) Gillet, M., M. Cahoreau und E. Gillet
Electron Microscopy, Vol. A, S. 379 (1964)
- (20) Meischner, P.
Diplomarbeit, FU Berlin (1967)

- (21) Meischner, P.
unveröffentlicht
- (22) Collins, L. E. und O. S. Heavens
Proc. Phys. Soc., B, 70, 265 (1957)
- (23) Portele, F.
unveröffentlicht
- (24) Temkin, M. und V. Pyzhev
Acta Physikochim. URSS, 12, 327 (1940)
- (25) Brill, R. und S. Tauster
J. Chem. Phys., 36, 2100 (1962)
- (26) Ozaki, A., H. S. Taylor und M. Boudart
Proc. Roy. Soc. (London), 258 A, 47 (1960)
- (27) Krabetz, R. und Cl. Peters
Ber. Bunsenges. Physik. Chem., 67, 381 u.
522 (1963)
- (28) Tauster, S.
Dissertation, Polytechnic Inst. of Brooklyn
(1964)
- (29) Zimmermann, G.
Dissertation, FU Berlin (1967)
- (30) Emmett, P. H. und J. T. Kummer
J. Chem. Phys., 19, 289 (1951)
- (31) Scholten, J. J. F., J. A. Konvalinka und P. Zwietering
Trans. Faraday Soc., 56, 262 (1960)
- (32) Bokhoven, C., M. J. Gorgels und P. Mars
Trans. Faraday Soc., 55, 315 (1959)
- (33) Laidler, K. J.
Catalysis, Vol. I, Reinhold Publ. Corp.,
New York (1954)
- (34) Mittasch, A.
Advances in Catalysis, 2, 82 (1950)
- (35) Damköhler, G.
Z. Elektrochem. angew. phys. Chem., 42, 846
(1936)
- (36) Zimmermann, G.
unveröffentlicht
- (37) Brill, R., E. L. Richter und E. Ruch
Angew. Chem., 79, 905 (1967)
- (38) Scholten, J. J. F., P. Zwietering, J. A. Konvalinka und
N. H. de Boer
Trans. Faraday Soc., 55, 2, 2166 (1959)
- (39) Meelheim, R. Y. et al.
Actes du deuxième Congrès International du
Catalyse, Bd. II, S. 2005 (1960)
- (40) Moreau, J. und J. Benard
Acta Met., 10, 247 (1962)
- (41) Erbacher, O.
Z. phys. Chem., Abt. A, 163, 231 (1933)

- (42) Rienäcker, G. und K. Hansen
Z. anorg. allg. Chem., 284, 162 u. 285, 283
(1956)
- (43) Anderson, J. R., B. G. Baker und J. V. Sanders
J. Cat., 1, 443 (1962)
- (44) Brill, R. und Y. Ohsumi
Bull. Chem. Soc. Japan, 39, 1678 (1966)
- (45) Westrik, R. und P. Zwietering
Proc. Koninkl. Ned. Akad. wetenshap., B 56,
492 (1953)
- (46) Schäfer, K.
Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 64, 1190 (1960)
- (47) Balandin, A. A.
Z. phys. Chem., Abt. B, 2, 289 (1929)
- (48) Neustadter, N. E. und R. J. Bacigalupi
Surface Science, 6, 24 (1967)
- (49) Sastri, M. V. C. und H. Srikant
Current Sci., 20, 15 (1951)
- (50) Völter, J. und M. Schön
Z. anorg. allg. Chem., 322, 202 (1963)

Lebenslauf

Am 1. Juli 1934 wurde ich in Berlin als Sohn des Stadtinspektors Franz Taube und seiner Ehefrau Martha geboren.

Nach vierjährigem Besuch der Volksschule absolvierte ich die Schinkel-Oberschule in Berlin, an der ich 1953 das Abitur ablegte. Da meine Aufnahme an mitteldeutsche Universitäten mehrfach abgelehnt wurde, war ich nach dem Abitur zwei Jahre als Technischer Zeichner bei der Bauprojektierung Berlin und der DEFA tätig.

Nach der bestandenen Reifeprüfung für Externeer des Hauptschulamtes in West-Berlin nahm ich im Wintersemester 1955/56 das Physikstudium an der Freien Universität Berlin auf und legte nach dem fünften Semester das Vordiplom ab.

Infolge der mir von den Ost-Berliner Behörden bereiteten Schwierigkeiten zog ich 1959 mit meiner Frau, die ich 1958 geheiratet hatte, und meinem Sohn nach West-Berlin.

Nachdem ich meine Diplomarbeit im Institut Berlin der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt angefertigt hatte, bestand ich 1961 die Diplomprüfung an der Freien Universität Berlin. Im darauffolgenden Jahr begann ich mit der Durchführung der vorliegenden Dissertation im Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft.

